

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年1月8日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003988 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/3065
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007960
 (22) 国際出願日: 2003年6月24日 (24.06.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2002-187422 2002年6月27日 (27.06.2002) JP
 特願2002-214628 2002年7月24日 (24.07.2002) JP
 特願2002-271588 2002年9月18日 (18.09.2002) JP
 特願2002-271589 2002年9月18日 (18.09.2002) JP
 60/420,788 2002年10月24日 (24.10.2002) US
 60/423,566 2002年11月5日 (05.11.2002) US
 特願2003-003540 2003年1月9日 (09.01.2003) JP
 特願2003-110225 2003年4月15日 (15.04.2003) JP
 特願2003-151416 2003年5月28日 (28.05.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山口 智代 (YAMAGUCHI,Tomoyo) [JP/JP]; 〒407-8511 山梨県 莼崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 布瀬 晓志 (FUSE,Takashi) [JP/JP]; 〒407-8511 山梨県 莼崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 藤本 究 (FUJIMOTO,Kiwamu) [JP/JP]; 〒407-8511 山梨県 莼崎市 藤井町北下

条2381番地の1 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 本田 昌伸 (HONDA,Masanobu) [JP/JP]; 〒407-8511 山梨県 莼崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 永閑 一也 (NAGASEKI,Kazuya) [JP/JP]; 〒407-8511 山梨県 莼崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 高明輝 (KOH,Akiteru) [JP/JP]; 〒407-8511 山梨県 莼崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 榎本 隆 (ENOMOTO,Takashi) [JP/US]; 01915 マサチューセッツ州 ベルバーリー ブリンバルアベニュー 123 東京エレクトロンマサチューセッツインコーポレイティッド内 MA (US). 伊藤 弘治 (ITO,Hiroharu) [JP/JP]; 〒407-8511 山梨県 莼崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 北村 彰規 (KITAMURA,Akinori) [JP/JP]; 〒407-8511 山梨県 莼崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP).

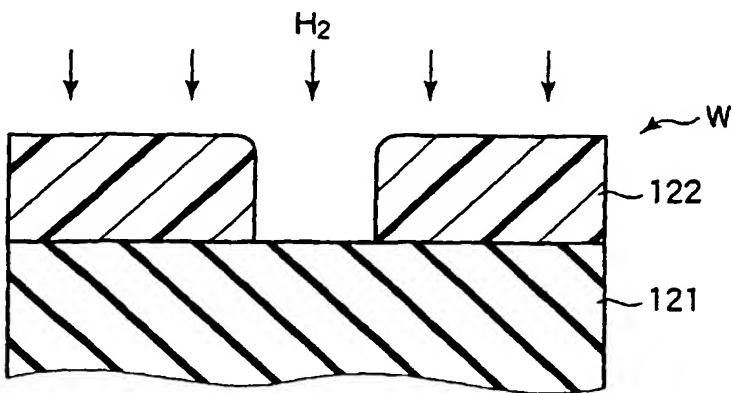
(74) 代理人: 高山 宏志 (TAKAYAMA,Hiroshi); 〒222-0033 神奈川県 横浜市 港北区新横浜3丁目18番9号 新横浜ICビル6F Kanagawa (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(続葉有)

(54) Title: PLASMA PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: プラズマ処理方法



(57) Abstract: A plasma processing method comprising the step of providing an element to be processed having an organic layer on the surface thereof, and the step of applying H₂ plasma to the element to be processed to improve the plasma-resistance of the organic layer.

(57) 要約: プラズマ処理方法は、表面に有機層を有する被処理体プラズマ処理方法は、表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、H₂のプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有する。

WO 2004/003988 A1

BEST AVAILABLE COPY



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

プラズマ処理方法

5

[技術分野]

本発明は、半導体装置の製造工程でなされるプラズマ処理方法に関する。

[背景技術]

エッチング対象層をプラズマエッチングする際にはフォトレジスト等のレジストマスクが用いられている。特に最近では微細加工の要請に応えて約0.13μm以下の開口パターンを形成するのに適したArFフォトトレジストやF2フォトトレジスト、すなわち、ArFガスやF₂ガスを発光源としたレーザー光で露光するフォトトレジストがよく使用されている。

しかし、ArFフォトトレジスト層やF2フォトトレジスト層は耐プラズマ性が低いため、エッチング途中でフォトレジスト層の表面が荒れてしまうという問題がある。フォトレジスト層の表面が荒れてしまうことで、エッチングの進行とともに開口部の形状が変化して、設計した形状のエッチング孔やエッチング溝が形成できなくなってしまう。また、エッチング途中で、フォトレジスト層がなくなる箇所ができ、本来エッチングしたくない箇所もエッチングされてしまう。

フォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させる方法として、フォトレジスト層表面に紫外線、電子線やイオンビームを照射する方法（特開平60-110124号公報、特開平2-252233号公報、特開昭57-157523号公報）、フォトレジストを加熱硬化する方法（特開

平4-23425号公報) や有機Si化合物に熱や光のエネルギーを与えて薄い硬化層をフォトレジスト層表面にコーティングする方法(特開平2-40914号公報)がある。

上記のフォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させる方法では、その後のエッチング工程で使用する容器とは別の容器内で耐プラズマ性の向上処理を行わなければならない。フォトレジスト層の耐プラズマ性の向上処理を行う容器からエッチング容器へ被処理体を搬送することは、搬送工程での歩留まりの低下や搬送時間によるスループットの低下を招く。さらに、耐プラズマ性の向上処理を行う容器をエッチング容器と別に設けることは、余分なスペースが必要であるばかりでなくコストアップを招く。

また、耐プラズマ性の向上処理を行う容器をエッチング容器と別に設けず、エッチング容器に紫外線照射手段や加熱手段を付加することも可能だが、紫外線照射手段や加熱手段が必要であることには変わりなく、やはりコストアップを招いてしまう。

一方、エッチング対象部を直接フォトレジスト層で覆うと、その後のフォトレジスト層を露光・現像して開口パターンを形成する工程で、開口パターンの設計寸法精度が落ちてしまう。このため、エッチング対象部とフォトレジストマスク層の間に反射防止層を挿入している。この反射防止層をCとFとを有する物質を含むガス、例えば、 C_4F_8 と O_2 の混合ガス、HBrと CF_4 とHeの混合ガス、 CH_2F_2 と CF_4 とHeの混合ガスのプラズマでエッチングすることが提案されている(特開平10-26162号公報)。反射防止層をエッチングするエッチングガスとしては、例えば CF_4 と O_2 との混合ガスも知られている(特開平7-307328号公報)。

しかしながら、反射防止層を C_4F_8 と O_2 の混合ガスや CF_4 と O_2

の混合ガスのプラズマでエッチングした場合は、ArFフォトレジスト層の表面が荒れたり、ArFフォトレジスト層に縦筋が入ったり、マスク層であるArFフォトレジスト層も相当量エッチングされてしまいマスクとしての機能を果たせなくなることもある。

5 [発明の開示]

本発明の目的は、歩留まりの低下やスループットの低下をもたらさずに、かつコストアップを招くことなく、ArFフォトレジスト層等の有機層の耐エッチング性を向上させることができるプラズマ処理方法を提供することにある。

10 また、このようにして有機層の耐エッチング性を向上させつつプラズマエッチングを行うことができるプラズマ処理方法を提供することにある。

さらに、反射防止層やその下地のエッチング対象層をエッチングする際に、ArFフォトレジスト層やF2フォトレジスト層等のマスク層の耐プラズマ性を高く維持することができるプラズマ処理方法を提供することにある。

さらにまた、ArFフォトレジスト層やF2フォトレジスト層等のマスク層の表面荒れを抑えながら、かつ良好なエッチング選択比を維持しながら、大きなエッチングレートで下地の反射防止層やエッチング対象層をエッチングすることができるプラズマ処理方法を提供することにある。

20 本発明の第1の観点によれば、表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、H₂のプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が25 提供される。

本発明の第2の観点によれば、表面に有機層を有する被処理体を準備

する工程と、前記被処理体に対して、H₂と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第3の観点によれば、表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、Hを有する物質と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第4の観点によれば、表面にArFフォトレジストまたはF₂フォトレジストからなるフォトレジスト層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、Hを有する物質を含む処理ガスのプラズマを照射して前記フォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第5の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う、開口パターンが形成された有機層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でHを有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記有機層にそのプラズマを照射する工程と、前記処理容器内でエッティングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッティング対象部をエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第6の観点によれば、表面にArFフォトレジストまたはF₂フォトレジストからなるフォトレジスト層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、Nを有する物質を含む処理ガスのプラズマを照射して前記フォトレジストの耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第7の観点によれば、エッティング対象部と、このエッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う、開口パターンが形

成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器に処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化する工程と、そのプラズマを前記被処理体に作用させて、前記フォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させるとともに、前記開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
5

本発明の第8の観点によれば、処理容器の中に、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う反射防止層と、この反射防止膜層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を配置する工程と、前記処理容器内にH₂を含む処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化する工程と、前記プラズマにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記反射防止層を前記マスク層に対して選択的にエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
10
15

本発明の第9の観点によれば、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う開口パターンが形成された、ArFフォトレジストまたはF2フォトレジストで構成されたマスク層とを有する被処理体を載置台に載置する工程と、CF₄とH₂をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする初期エッチング工程と、この初期エッチング工程の後、フロロカーボンを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記エッチング対象層をエッチングする主エッチング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
20

本発明の第10の観点によれば、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたアクリル酸樹脂からなるマスク層とを有する被処理体を載置
25

台に載置する工程と、 CF_4 をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、 CF_4 と H_2 をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする第2エッチング工程と、5 この第2エッチング工程の後、フロロカーボンを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記エッチング対象層をエッチングする第3エッチング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第11の観点によれば、処理容器の中に配置されたサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口が形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器内に H_2 を含む処理ガスを導入する工程と、前記サセプタに、10 0 MHz以上 の周波数の高周波電力と、3 MHz以上 の周波数の高周波電力と供給する工程と、前記処理容器内の圧力を13.3 Pa (100 m Torr) 以下にする工程とを有するプラズマ処理方法15 が提供される。

本発明の第12の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う開口パターンが形成された、ArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でNを有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記フォトレジスト層に照射する工程と、前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第13の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなる

フォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でN₂を有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、前記処理容器内でエッティングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッティング対象部をエッチングする第2エッティング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

第14の観点によれば、エッティング対象層と、前記エッティング対象層を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、Siを含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内にH₂、N₂およびHeからなる群から選択された少なくとも1種の処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化して、前記有機マスク層をプラズマ処理する工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

第15の観点によれば、エッティング対象層と、前記エッティング対象層を覆う有機膜と、前記有機膜を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、Siを含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内にエッティングガスを導入する工程と、前記エッティングガスをプラズマ化し、前記有機マスク層の開口パターンを通して前記有機膜をエッティングする工程と、前記処理容器内にH₂、N₂およびHeからなる群から選択された少なくとも1種の処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化して前記有機マスク層をプラズマ処理する工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

第16の観点によれば、エッティング対象層と、前記エッティング対象層を覆う有機膜と、前記有機膜を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、Siを含む物質の露出部を有

する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内にH₂を導入する工程と、導入されたH₂をプラズマ化し、前記有機マスク層の開口パターンを通して前記有機膜をエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

- 5 本発明の第17の観点によれば、エッティング対象層と、このエッティング対象層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記被処理体を収容した処理容器内にC₂F₄を含む処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化する工程と、前記処理ガスのプラズマにより、前記被処理体中のエッティング対象層を、前記フォトレジスト層の開口パターンを通してエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
- 10 本発明の第18の観点によれば、エッティング対象層と、このエッティング対象層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記被処理体を収容した処理容器内にC₂F₄とO₂と含む処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化する工程と、前記処理ガスのプラズマにより、前記被処理体中のエッティング対象層を、前記マスク層の開口パターンを通してエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

- 15 本発明の第19の観点によれば、エッティング対象部と、このエッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でCとFとを有する物質とHを有する物質とを含むエッティングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッティングする工程と、前記エッティング対象部をエッティングする工程と

を有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 2 0 の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、
5 前記処理容器内で C と F とを有する物質とハイドロカーボンとを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 2 1 の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内で C と F とを有する物質と C と H と F とを有し F の原子数に対する H の原子数の比が 3 以上の物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
10
15

本発明の第 2 2 の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う開口パターンが形成された、ArF フォトレジストまたは F 2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内で C と F とを有する物質と CO とを含む処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマを前記フォトレジスト層に照射する工程と、前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供され
20
25 る。

本発明の第 2 3 の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチ

ング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成された、ArF フォトレジストまたはF2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でCとFとを有する物質とCOとを含む第1エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、前記処理容器内で第2エッティングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッティング対象部をエッティングする第2エッティング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

10 本発明の第24の観点によれば、エッティング対象部と、エッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でCF₄とCOとを含む第1エッティングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッティングする第1エッティング工程と、前記処理容器内で第2エッティングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッティング対象部をエッティングする第2エッティング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

20 本発明の第25の観点によれば、エッティング対象層と、このエッティング対象層を覆う有機反射防止層と、この有機反射防止層を覆う開口パターンが形成されたArF フォトレジストまたはF2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、この処理容器内にSiを含む物質を有するエッティングガスを導入する工程と、このエッティングガスをプラズマ化し、前記フォトレジスト層の開口パターンを通して有機反射防止層をエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法。

本発明の第 26 の観点によれば、処理容器の中にあるサセプタに、エッティング対象層とこのエッティング対象層を覆い開口が形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器内に前記被処理体と表面の少なくとも一部が Si である部材とが存在する下で前記処理容器の中に不活性ガスを入れる工程と、前記不活性ガスの少なくとも一部をイオン化する高周波エネルギーを前記処理容器の中に与える工程と、前記処理容器の中にエッティングガスを導入する工程と、そのエッティングガスをプラズマ化する工程と、前記エッティングガスのプラズマにより、前記処理容器の中で前記マスク層の開口パターンを通して前記エッティング対象層をエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 27 の観点によれば、処理容器の中にあるサセプタに、エッティング対象層とこのエッティング対象層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器内で前記マスク層表面に Si 含有層を形成する工程と、前記処理容器内にエッティングガスを導入する工程と、前記エッティングガスをプラズマ化する工程と、前記処理容器の中で、前記エッティングガスのプラズマにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッティング対象層をエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 28 の観点によれば、表面の少なくとも一部が Si である部材と、第 1 電極と、この第 1 電極と対向位置にある第 2 電極とが内部に設けられた処理容器を準備する工程と、前記処理容器内の前記第 1 電極に、エッティング対象層とこのエッティング対象層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器内に不活性ガスを導入する工程と、前記第 1 電極に高周波電力を印加する工程と、前記第 2 電極に高周波電力を印加する工程と、前記処理容

器の中にエッティングガスを導入する工程と、前記処理容器の中で、前記高周波電力によりプラズマ化されたエッティングガスにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッティング対象層をエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

- 5 本発明の第 29 の観点によれば、処理容器の中にあるサセプタに、エッティング対象層とこのエッティング対象層を覆い開口パターンが形成されたArF フオトレジストまたはF2 フオトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器の中にSi 化合物を含むエッティングガスを導入する工程と、前記エッティングガスを
10 プラズマ化する工程と、前記処理容器の中で、前記エッティングガスのプラズマにより、前記フォトレジスト層の開口パターンを通して前記エッティング対象層をエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

[図面の簡単な説明]

15 図 1 は、本発明のプラズマ処理方法が実施可能なプラズマ処理装置の一例を示す断面図、

図 2 は、本発明のプラズマ処理方法が実施可能なプラズマ処理装置の他の例を示す断面図、

20 図 3、本発明の第 1 の実施形態の実施に用いる被処理体を模式的に示す断面図、

図 4 A、4 B は、本発明の第 2 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

図 5 A、5 B は、本発明の第 3 の実施形態の実施に用いる被処理体を状態を工程順に模式的に示す断面図、

25 図 6 A、6 B、6 C は、本発明の第 4 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

図 7 A、7 B、7 C は、本発明の第 5 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

図 8 は、本発明の第 5 の実施形態の一連の工程を示すフローチャート、

図 9 A、9 B、9 C は、本発明の第 5 の実施形態の変形例の実施に用
5 いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

図 10 は、本発明の第 5 の実施形態の変形例における一連の工程を示すフローチャート、

図 11 A、11 B は、本発明の第 5 の実施形態の実施例におけるプラズマ処理の効果を示すチャート、

10 図 12 は、本発明の第 6 の実施形態の実施に用いる被処理体を模式的に示す断面図、

図 13 A、13 B は、本発明の第 7 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

15 図 14 A、14 B は、本発明の第 8 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

図 15 は、本発明の第 9 の実施形態の実施に用いる被処理体を模式的に示す断面図、

図 16 A、16 B は、本発明の第 10 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図である。

20 [発明を実施するための最良の形態]

以下、添付図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図 1 は、本発明のプラズマ処理方法が実施可能なプラズマ処理装置の一例を示す断面図である。

このプラズマ処理装置 1 は、処理容器 2 を有する。処理容器 2 は金属、
25 例えば、表面が酸化処理されたアルミニウムにより形成されていて、保
安接地されている。処理容器 2 内の底部には絶縁体 3 を介して、平行平

板電極の下部電極として機能するサセプタ5が設けられている。このサセプタ5には、ハイパスフィルタ（HPF）6が接続されており、さらに、整合器51を介して第2の高周波電源50が接続されている。サセプタ5の上には静電チャック11が設けられ、その上には半導体ウエハ等の被処理体Wが載置される。

静電チャック11は、絶縁体間に電極12が介在された構成をしており、電極12に接続された直流電源13から直流電圧を印加することにより、被処理体Wを静電吸着する。そして、被処理体Wを囲むようにアルミナ、Siや SiO_2 等からなるフォーカスリング15が配置されていて、エッチングの均一性を向上させている。

また、サセプタ5の上方には、サセプタ5と対向するようにSi、 SiO_2 やアモルファスカーボン等からなるシャワーヘッド状の上部電極板24が支持体25に支持されて設けられている。上部電極板24と支持体25でサセプタ5に対向する平行平板電極の上部電極21を構成している。上部電極21には、ローパスフィルター42が接続されており、さらに整合器41を介して第1の高周波電源40が接続されている。

上部電極21の上面の中央にはガス導入口26が設けられ、このガス導入口26にはガス供給管27が接続されており、このガス供給管27には、ガス導入口26側から順に、バルブ28、マスフローコントローラ29、処理ガス供給源30が接続されている。この処理ガス供給源30からは所定の処理ガスが供給される。

一方、処理容器2の底部には排気管31が接続されており、この排気管31には排気装置35が接続されている。また、処理容器2の側壁にはゲートバルブ32があり、被処理体Wが、隣接するロードロック室（図示せず）との間で搬送されるようになっている。

このように構成される装置においては、まず、ゲートバルブ32を開

放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、エッティングガス供給源30から所定の処理ガスを供給し処理容器2内の圧力を所定の値とする。

- 5 この状態で第1、第2の高周波電源40、50から高周波電力を供給して処理ガスをプラズマ化し、被処理体Wの所定の膜に対するプラズマ処理（耐プラズマ性向上処理またはプラズマエッティング）を実施する。この場合に、第1、第2の高周波電源40、50から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック11内の電極12に直流電圧を
- 10 印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着させ、この状態で所定のプラズマ処理を実施する。

図2は、本発明が実施されるプラズマ処理装置の他の例を示す断面図である。

- このプラズマエッティング装置61は、処理容器62を有する。処理容器62は小径の上部62aと大径の下部62bとからなる段つき円筒状をなし、金属、例えば、表面が酸化処理されたアルミニウムにより形成されていて接地されている。処理容器62内の底部には絶縁体63を介して、平行平板電極の下部電極として機能する導電性材料、例えば表面が酸化処理されたアルミニウムからなるサセプタ65が設けられている。
- 20 サセプタ65の上には静電チャック71が設けられ、その上には半導体ウエハ等の被処理体Wが載置される。

静電チャック71は、絶縁体間に電極72が介在された構成をしており、電極72に接続された直流電源73を印加することにより、被処理体Wを静電吸着する。そして、被処理体Wを囲むようにSiやSiO₂等からなるフォーカスリング75が配置されていて、エッティングの均一性を向上させている。

また、サセプタ 6 5 の上方には、サセプタ 6 5 と対向するようにシャーワーヘッド状の S i 等からなる上部電極板 8 1 が処理容器 6 2 の上部 6 2 a に支持されて設けられている。処理容器 6 2 がサセプタに対向する平行平板型電極としても機能している。処理容器 6 2 の上部 6 2 a の周囲には、マルチポールリング磁石 8 2 が回転可能に設けられている。
5 回転可能に設けられている。

処理容器 6 2 の上面の中央にはガス導入口 8 6 が設けられ、このガス導入口 8 6 にはガス供給管 8 7 が接続されており、このガス供給管 8 7 には、ガス導入口 8 6 側から順に、バルブ 8 8 、マスフローコントローラ 8 9 、処理ガス供給源 9 0 が接続されている。この処理ガス供給源 9 10 0 からは所定の処理ガスが供給される。

一方、処理容器 6 2 の底部には排気管 9 1 が接続されており、この排気管 9 1 には排気装置 9 5 が接続されている。また、処理容器 6 2 の側壁にはゲートバルブ（図示せず）が設けられており、被処理体 W が、隣接するロードロック室（図示せず）との間で搬送されるようになっている。
15 下部電極であるサセプタ 6 5 には、整合器 1 0 0 を介して第 1 の高周波電源 1 0 1 と第 2 の高周波電源 1 0 2 が接続されている。第 1 、第 2 の高周波電源 1 0 1 、 1 0 2 の周波数はそれぞれ例えば 1 0 0 M H z と 3. 2 M H z である。

このように構成される装置においては、まず、ゲートバルブ（図示せず）を開放して、被処理体 W を処理容器 6 2 内に搬入し、静電チャック 7 1 上に配置する。次いで、ゲートバルブを閉じ、排気装置 9 5 によって処理容器 6 2 内を減圧した後、バルブ 8 8 を開放し、エッティングガス供給源 9 0 から所定の処理ガスを供給し処理容器 6 2 内の圧力を所定の値とする。
20

この状態で第 1 、第 2 の高周波電源 1 0 1 、 1 0 2 から高周波電力を供給して処理ガスをプラズマ化し、被処理体 W の所定の膜に対するプラ

ズマ処理（耐プラズマ性向上処理またはプラズマエッティング）を実施する。この場合に、第1、第2の高周波電源101、102から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック71内の電極72に直流電圧を印加して、被処理体Wを静電チャック71上に静電吸着させ、
5 この状態で所定のプラズマ処理を実施する。

次に、本発明のプラズマ処理方法の実施形態について説明する。

（第1の実施形態）

ここでは、図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図3に示すような、エッティング対象層であるSiO₂膜121とこれを覆うマスク層であるArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層122とを有する被処理体Wにプラズマ照射して、フォトレジスト層122の耐プラズマ性を向上させる工程と、この工程の後にフォトレジスト層122をマスクとしてエッティング対象層121をプラズマエッティングする工程とを実施する。
10

15 ArFフォトレジストやF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂、メタクリル酸樹脂等を使用することができる。

まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、処理ガス供給源30から処理ガス、例えばH₂を供給し、処理容器2内の圧力を所定の値、好ましくは13.3Pa(100mTorr)以下、例えば6.7Pa(50mTorr)とする。この状態で、
20 上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電力を印加し、処理ガスをプラズマ化して被処理体W中のフォトレジス層122にプラズマ照射する。このとき、上下電極に高周波電力を印加するタイミングの前
25

後に、直流電源13を静電チャック11内の電極12に印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着させる。

H₂のプラズマに代えて、H₂とHe、Ne、Ar、Kr、Xeなどの不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマや、他のHを有する物質のプラズマ、Hを有する物質と他の物質、例えば不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射してもよい。他のHを有する物質としては例えばN₂H₃を挙げることができる。これらのガスの照射によって、有機層であるフォトレジスト層122の耐プラズマ性が向上する。詳細なメカニズムは必ずしも明確ではないが、Hを有するプラズマが有機層であるフォトレジスト層122の架橋反応を促進したり、C—O結合やC—H結合がC—C結合に変わることで化学的結合が強化され、耐プラズマ性を向上させているものと考えられる。Hを有する物質としては、取扱いが容易であることから上記H₂やNH₃が好ましい。NH₃はNを有する物質でもあるが、処理ガスとして他のNを有する物質、例えばN₂を含んでもよい。N₂も取扱いが容易であるという利点がある。処理ガスとしてNを有する物質を用いることによってもフォトレジスト層122の耐プラズマ性が向上するからHを有する物質を用いずにNを有する物質を用いてもよい。この場合の耐プラズマが向上する詳細なメカニズムは必ずしも明確ではないが、NとArFフォトレジスト中のCとが結合して、ArFフォトレジスト表面にCN系の保護膜ができ、ArFフォトレジストの耐プラズマ性が向上するものと考えられる。処理ガスにN₂等のNを有する物質が含まれている場合に、さらにHを有する物質が含まれていることが好ましい。Hの存在によりNとCとの結合が促進されると考えられるからである。Hを有する物質としては、H₂、CHF₃、CH₂F₂、CH₃Fの中から選択される1以上を使用することができる。

以上のようにして所定の時間だけプラズマを照射した後、処理ガスの供給および高周波電力の印加を停止する。

この後、処理容器2内の圧力をエッティング工程に適した所定の値、例えば2.0Pa(15mTorr)とし、処理ガス供給源30からエッティングガスを供給する。エッティングガスとしてはフロロカーボンを含むガス、例えばC₅F₈を含むものが好ましい。具体的な例としてはC₅F₈+O₂+Arを挙げることができる。エッティング対象部がSiO₂層であり、エッティングガスがC₅F₈を含むガスの場合には、エッティング対象部であるSiO₂膜121の有機層であるフォトレジスト層122に対する選択比（エッティング対象部のエッティングレート／有機層のエッティングレート）が高い。C₅F₈の中でもより選択比の高い直鎖C₅F₈が好ましく、その中でも特に1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンチン（以下「2-C₅F₈」と記載する。）を用いた場合に、上記選択比は極めて大きくなる。また、エッティングガスとしてはC₄F₆を含むものも好適である。C₄F₆を用いることにより、エッティング工程でArFフォトレジスト上にポリマーが堆積されるため、フォトレジストの目減りがなく、所望の開口形状を維持したままエッティングホールを形成することができる。

このようにエッティングガスを流すと同時に、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電力を印加してエッティングガスをプラズマ化して、そのプラズマにより、フォトレジスト層122をマスクとしてSiO₂膜121をエッティングする。

エッティング中に、所定の発光強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基いてエッティングを終了する。

なお、エッティング対象部は、SiO₂膜に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸

化S i 膜、C O R A L (ノベラス社) 等の酸化膜(酸素化合物)や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。この場合に、エッチング対象部の材質によっては、エッチングガスとして、処理ガスに別のガスを添加しただけのガスを使用することができる。このように処理ガスのプラズマを照射する工程の後に別のガスを添加するだけでエッチングすることができれば、プラズマ放電を維持したまま、処理ガスのプラズマを照射する工程とエッチングする工程とを連続で行うことが可能である。具体例としては、処理ガスのプラズマを照射する工程で、処理ガスとしてH₂を用い、その後、エッチングガスとしてH₂とC F₄とA r の混合ガスを用いて、エッチング対象部として例えば有機酸化膜をエッチングする工程を実施することが挙げられる。

また、A r F フォトレジストやF 2 フォトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジスト材料に限らず、これらの代わりに他の有機フォトレジスト層でもよく、さらには、フォトレジストに限らず他の有機層であってもよい。プラズマ処理装置の構成も図1のものに限るものではない。

次に、上記第1の実施形態に係る方法の実施例について説明する。

ここでは、プラズマを照射する工程での諸条件としては、処理容器内圧力を6. 7 P a (5 0 mT o r r) とし、処理ガスH₂の流量を0. 05~0. 2 L / m i n (5 0 ~ 2 0 0 s c c m) とし、照射時間を3 0秒とし、上部電極には6 0 M H z の周波数の高周波電力を5 0 0 ~ 1 0 0 0 Wのパワーで印加し、下部電極には高周波電力を印加しなかった。また、エッチング工程での諸条件としては、処理容器内圧力を2. 0 P a (1 5 mT o r r) とし、エッチングガスC₅F₈、A r 、O₂の流量をそれぞれ0. 015 L / m i n (1 5 s c c m)、0. 38 L / m i n (3 8 0 s c c m)、0. 019 L / m i n (1 9 s c c m) とし、

上部電極には60MHzの周波数の高周波電力を2170Wのパワーで印加し、下部電極には2MHzの周波数の高周波電力を1550Wのパワーで印加した。

このような実施例と、プラズマを照射する工程を省略した比較例とで、
5 エッティング工程でのSiO₂膜のArFフォトレジストマスクに対する選択比(SiO₂膜のエッティングレート/ArFフォトレジストマスクのエッティングレート)を比較した。被処理体Wの測定箇所4点全てについて、実施例のようにプラズマ照射を行うことにより、プラズマ照射を行わない比較例に比べて上記選択比が上昇した。上昇率は6~19%だ
10 った。

(第2の実施形態)

ここでは、上記プラズマエッティング装置1を用いて、図4AのようなSiO₂膜131と、このSiO₂膜131を覆う反射防止膜132と、この反射防止膜132を覆うArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層133を有する被処理体Wに対して、
15 フォトレジスト層133のパターン開口を通して反射防止膜132をエッティングするとともに、フォトレジスト層133の耐プラズマ性を向上させる第1エッティング工程(図4A)と、この工程の後のフォトレジスト層133を通してSiO₂膜131をプラズマエッティングする第2エ
20 ッチング工程(図4B)を実施する。

まず、被処理体Wを処理容器2内に搬入・配置し、処理ガス供給源30から第1エッティングガスを兼ねた処理ガス、例えばN₂とH₂を供給するとともに、処理容器2内の圧力を所定の値、例えば107Pa(800mTorr)にする。この際の処理容器内圧力は107~160Pa(800~1200mTorr)が好ましい。107Paより低いとフォトレジスト層133、特にパターン開口の肩部もエッティングされて

しまうからであり、160Paより大きいと開口部分のエッチングが進行しないからである。第1エッチングガスを兼ねた処理ガスとしては、Nを含むガス、例えばN₂、NH₃を用いることができ、その他にHを含むガス、例えば、H₂、CHF₃、CH₂F₂、CH₃Fの中から選択される1以上を使用することができる。

次いで、上下部電極に高周波電力を印加し、第1エッチングガスをプラズマ化して、フォトレジスト層133をマスクとして反射防止膜132をエッチングする。反射防止膜としては、アモルファスカーボンや有機系高分子材料使用することができる。このエッチングは、同時にフォトレジスト層133の耐プラズマ性を向上させる処理も兼ねている。所定の時間だけエッチングしたところで第1エッチングを終了する。

このように処理ガスとエッチングガスと同じにすることで、フォトレジスト層133にプラズマを照射する工程と反射防止層132をエッチングする工程との間のガス切り替えが不要となり短時間での処理ができる、スループットの向上を図ることができる。また、反射防止層132のエッチングの際にArFフォトレジストの耐プラズマ性向上処理ができるので、そのための余分な装置や空間が不要である。

次いで、処理ガス（第1エッチングガス）をエッチングガス（第2エッティングガス）に切り替えて、第1エッティングと同様に、フォトレジスト133を通してSiO₂膜131をプラズマエッティングする第2エッティングを行う。この際のエッティングガスとしては、第1の実施形態と同様、フロロカーボンを含むガス、例えばC₅F₈を含むものが好ましい。具体的な例としてはC₅F₈+O₂+CO+Arを挙げることができる。C₅F₈の中でも、直鎖C₅F₈が好ましく、特に2-C₅F₈が好ましい。エッティングガスに用いるフロロカーボンとしてはC₄F₆も好適である。

なお、この第2の実施形態においても、エッティング対象部は、SiO

₂膜に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸化Si膜、CORAL（ノベラス社）等の酸化膜（酸素化合物）や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。また、ArFフォトレジストやF2フォトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジスト材料に限らず、他の有機フォトレジスト層でもよく、さらには、フォトレジストに限らず他の有機層であってもよい。プラズマ処理装置の構成も図1のものに限るものではない。

次に、上記第2の実施形態に係る方法の実施例について説明する。

ここでは、第1エッチングの諸条件としては、処理容器内圧力を107Pa(800mTorr)とし、処理ガス（第1エッチングガス）N₂、H₂の流量をそれぞれ0.6L/min(600sccm)とし、上部電極には60MHzの周波数の高周波電力を1000Wのパワーで印加し、下部電極には2MHzの周波数の高周波電源を300Wのパワーで印加した。第2エッチングの諸条件としては、エッチングガスが1, 2, 3, 4, 5, 5—オクタフルオローシクロ—1—ペンテン（以下「c—C₅F₈」と記載する。）を含むガスの場合（実施例2—1）には、処理容器内圧力を2.0Pa(15mTorr)とし、エッチングガスc—C₅F₈、Ar、O₂の流量をそれぞれ0.015L/min(15scm)、0.38L/min(380scm)、0.019L/min(19scm)とし、上部電極には周波数60MHz、パワー2170Wで、下部電極には周波数2MHz、パワー1550Wで高周波電力を印加し、エッチングガスが2—C₅F₈を含むガスの場合（実施例2—2）には、処理容器内圧力を2.7Pa(20mTorr)とし、エッチングガス2—C₅F₈、Ar、O₂、COの流量をそれぞれ0.027L/min(27scm)、0.5L/min(500scm)、0.027L/min(27scm)、0.05L/min(5scm)

in (50 sccm) とし、上部電極には周波数 60 MHz、パワー 1600 Wで、下部電極には周波数 2 MHz、パワー 2000 Wで高周波電力を印加した。

これに対して、処理ガスが ArF フォトレジストの耐プラズマ性の向上作用がないと思われる CF₄ で第 1 エッチングを行った後、実施例 2-1 と同様にして c-C₅F₈ を含むガスで第 2 エッチングを行ったものを比較例 2-1 とし、実施例 2-2 と同様にして 2-C₅F₈ を含むガスで第 2 エッチングを行ったものを比較例 2-2 とした。結果を表 1 に示す。

10

表 1

	処理ガス	エッチングガス	第2エッチング工程での、SiO ₂ のエッチングレート/ArFフォトレジストのエッチングレート
実施例2-1	N ₂ +H ₂	c-C ₅ F ₈ 含有ガス	8.3
比較例2-1	CF ₄	c-C ₅ F ₈ 含有ガス	6.3
実施例2-2	N ₂ +H ₂	2-C ₅ F ₈ 含有ガス	63.3
比較例2-2	CF ₄	2-C ₅ F ₈ 含有ガス	22.5

表 1 に示すように、反射防止膜をエッチングする第 1 エッチング工程で、N₂ と H₂ との混合ガスのプラズマを用いたことにより、ArF フォトレジスト膜の耐プラズマ性が向上し、その後の SiO₂ 膜をエッチングする第 2 エッチング工程で、SiO₂ 膜の ArF フォトレジスト膜に対する選択比 (SiO₂ のエッチングレート / ArF フォトレジストのエッチングレート) が高くなることが確認された。

(第 3 の実施形態)

ここでは、図 2 に示すプラズマエッチング装置 61 を用いて、図 5 A のような、エッチング対象層である SiO₂ 膜 141 と、この SiO₂ 膜 141 を覆う反射防止膜 142 と、この反射防止膜 142 を覆う Ar

FフォトトレジストまたはF2フォトトレジストからなるフォトトレジスト層143を有する被処理体Wに対して、プラズマによりフォトトレジスト層143の耐プラズマ性を向上させるとともにフォトトレジスト層143の開口パターン143aを通して反射防止膜142をエッチングする工程
5 (図5A)と、この工程の後のフォトトレジスト層143を通してSiO₂膜141をプラズマエッチングする工程(図5B)を実施する。

この実施形態においてもArFフォトトレジストおよびF2フォトトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。反射防止層としては、有機系高分子材料やアモルファスカーボンを使用することができる。

まず、図示しないゲートバルブを開放して、被処理体Wを処理容器62内に搬入し、静電チャック71上に配置する。次いで、ゲートバルブを閉じ、排気装置95によって処理容器62内を減圧した後、バルブ88を開放し、処理ガス供給源90から処理ガス、例えばH₂を供給し、処理容器62内の圧力を所定の値とする。処理ガスはH₂のみであってもよいし、Ar等の希釈ガスを例えばH₂と同流量程度添加してもよい。処理ガスとしてH₂の代わりに他のHを有する物質を用いてもよい。

この状態で第1、第2の高周波電源101、102から高周波電力を供給し、処理ガスをプラズマ化させて被処理体Wに作用させる。このとき、高周波電力を供給するタイミングの前後に、直流電源73を静電チャック71内の電極72に印加して、被処理体Wを静電チャック71上に静電吸着させる。

以上のようにして、所定時間プラズマ処理を行って、フォトトレジスト層143の耐プラズマ性を向上させるとともに反射防止層142をエッチングするが、この際の処理容器62内の圧力は13.3Pa(100

mTorr) 以下とすることが好ましい。このように低圧にしてHを含む処理ガスのプラズマをマスク層であるフォトレジスト層143に照射するとその表面が改質されてマスク層の耐プラズマ性が向上する。フォトレジスト層143の耐プラズマ性を向上させることにより、この後、
5 フォトレジスト層143の開口パターン143aを介してエッチング対象層をプラズマエッチングエッチングする際にエッチング対象層のマスク層に対する選択比、すなわち、エッチング対象層のエッチングレート／マスク層のエッチングレートを高くすることができる。また、このエッチング工程でプラズマによってマスク層であるフォトレジスト層14
10 3に筋や溝が入ることを防止することができる。さらに、マスク層であるフォトレジスト層143の開口部が拡大するのを抑えることができる。マスク層であるフォトレジスト層143の耐プラズマ性が向上する詳細なメカニズムは必ずしも明確ではないが、フォトレジスト層143の表層にHラジカルが作用してフォトレジスト層内からCH₄等のガスを引き抜くことで、マスク層内の炭素間同士の化学結合がより強力なものに変化するためと考えられる。なお、処理ガスにはNを有する物質を含まない方が好ましい。処理ガス中にNを有する物質が含まれると、マスク層の側壁表面をCとNを主成分とする保護膜が覆ってしまい、耐プラズマ性向上させる作用があると考えられているHラジカルが側壁表面から内部に浸透できなくなってしまい、マスク層の側壁表面の耐プラズマ性向上が厚い幅に渡ってできなくなるからである。処理におけるフォトレジスト層143へのダメージをより緩和する観点から、処理圧力は
15 8～30mTorrであることが好ましい。
20 また、第1の高周波電源101からサセプタ65にプラズマ形成用の高周波電力を供給していることによってもマスク層であるフォトレジスト層143の耐プラズマ性が向上する。この際の周波数は100MHz

以上が好ましい。また、サセプタ 6 5 に第 2 の高周波電源 1 0 2 から上記のものとは別の高周波電力、好ましくは周波数が 3 M H z 以上のものを供給することでプラズマ中の活性種、特にイオンを制御することができる。この別の高周波電力は 1 0 0 W 以下であることが好ましい。低
5 圧・低電力（低バイアス）の雰囲気下で処理することでマスク層であるフォトレジスト層 1 4 3 へのダメージを最小限にできるからである。また、低圧、低電力（低バイアス）の雰囲気下ではフォトレジスト層 1 4 3 の側壁からも内部まで H ラジカルが浸透するため、フォトレジスト層 1 4 3 の側壁表面から内部にかけての厚い部分で耐プラズマ性の向上を図ることができる。フォトレジスト層 1 4 3 は有機材料であり炭素
10 を含有するのでこのような表面改質作用が著しいからである。また、フォトレジスト層 1 4 3 を構成する A r F フォトレジストや F 2 フォトレジストについては、耐プラズマ性向上処理の前後でかなり耐プラズマ性が変化するため、微細加工の際にこのような処理を適用すると効果が絶
15 大である。また、このような耐プラズマ性向上処理と同時に、エッチング対象層のエッチングのために必要な反射防止層 1 4 2 をエッチングするので、マスク層であるフォトレジスト層 1 4 3 をほとんどエッチングすることなく反射防止層 1 4 2 をエッチングすることができる。

このとき、上述のようにサセプタ 6 5 に 1 0 0 M H z 以上の周波数の
20 高周波電力を供給することで処理容器 6 2 内の H 2 が解離し様々な活性種となり、その活性種の中で主に H ラジカルがマスク層であるフォトレジスト層 1 4 3 の耐プラズマ性向上に寄与し、主に H ラジカルとイオンが反射防止層 1 4 2 のエッチングに寄与する。これらの活性種の寄与バランスが優れているためマスク層であるフォトレジスト層 1 4 3 の耐
25 プラズマ性を向上させながら同時に反射防止層 1 4 2 を有効にエッチングすることができる。さらに、サセプタ 6 5 に第 2 の高周波電源 1 0 2 か

ら 3 MHz 以上の周波数の高周波電源から高周波電力を供給することできこの活性種中のイオンの動きを制御することができる。

次に、上記処理ガスをエッチング対象層である SiO₂膜 141 をエッティングするためのエッティングガス、例えば C₄F₆ と O₂ と Ar の混合ガスのようなフロロカーボンを含むガスを供給し、第 1 および第 2 の高周波電源からサセプタ 65 に高周波電力を印加して上記処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマによりフォトレジスト層 143 をマスクとして SiO₂ 膜 141 をエッティングする。

エッティング中に、所定の発光強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基いてエッティングを終了する。

なお、本実施形態においても、エッティング対象部は、 SiO₂ 膜に限るものではなく、 TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸化 Si 膜、CORAL（ノベラス社）等の酸化膜（酸素化合物）や低誘電体有機絶縁膜等のエッティングに適用可能である。また、ArF フォトレジストや F2 フォトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジスト材料に限らず、他の有機フォトレジスト層でもよく、さらには、フォトレジストに限らず他のマスク層であってもよい。プラズマ処理装置の構成も図 2 のものに限るものではない。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

ここでは、まず、チャンバー内圧力を 1.07 Pa (8.0 mTorr)、4.00 Pa (30 mTorr)、13.3 Pa (100 mTorr) の 3 通りとし、処理ガス供給源から処理ガスとして H₂ を供給した。第 1 および第 2 の高周波電源の周波数はそれぞれ 100 MHz、3.2 MHz とし、その電力を 2400 W、500 W とした。また、第 2 の高周波電源から電力を供給しない場合 (= 0 W) についても評価した。評価はマスク層の断面状態を顕微鏡 (SEM) で観測して行った。

その結果、圧力が1. 07 Pa(8. 0 mTorr)、4. 00 Pa(30 mTorr)のときはマスク層への筋入り・溝入りや開口部の拡大はほとんどなかった。圧力が13. 3 Pa(100 mTorr)のときにはマスク層への筋入り・溝入りや開口部の拡大は余りなかった。圧力が
5 高くなると筋入り・溝入りが起きやすくなっていた。

また、第2の高周波電源から供給される電力については、0 Wのときが500 Wのときに比べてマスク層への筋入り・溝入りや開口部の拡大が少なかった。これらの結果等から考慮すれば、第2の高周波電源から供給される電力は100 W以下が好ましい。

10 さらに、圧力を1. 07 Pa(8. 0 mTorr)に固定して、H₂の流量を50 mL/min (sccm)、100 mL/min (sccm)、120 mL/min (sccm)、200 mL/min (sccm)と変化させたところ、流量が少ないときの方がマスク層への筋入り・溝入りや開口部の拡大が少なかった。

15 この後のエッティング対象層であるSiO₂膜をエッティングする工程では、処理容器内にエッティングガスとしてC₄F₆とO₂とArの混合ガスを用い、処理容器内の圧力を6. 66 Pa(50 mTorr)とし、サセプタ65に供給する高周波電力は第1の高周波電源からは600 W、第2の高周波電源からは1800 Wとした。第1の高周波電源からの高周波電力の供給によりエッティングガスはプラズマ化し、エッティング対象層であるSiO₂膜がエッティングされた。終点検出法等によってエッティングを終了した後、同様にSEM観察を行った結果、エッティング対象層のプラズマエッティング終了後においても、マスク層の大幅減少、マスク層への筋入り・溝入りやマスク層の開口部の拡大は余りなかった。これにより、本発明によるマスク層の耐プラズマ性の向上効果が、エッティング対象層のプラズマエッティング後にも持続されていることが分かった。
20
25

(第4の実施形態)

ここでは、上記図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図6Aのような、エッチング対象層であるSiO₂層151と、これを覆う反射防止層152と、反射防止層152を覆う開口パターン153aが形成されたマスク層であるArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層153を有する被処理体Wに対して、フォトレジスト層153の開口パターンを介して反射防止膜152をエッチングする工程と、SiO₂層151をエッチングする工程とを実施する。

この実施形態においてもArFフォトレジストおよびF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。反射防止層としては、有機系高分子材料やアモルファスカーボンを使用することができる。

本実施形態においては、このようなエッチング工程を、フォトレジスト層153の開口パターン153aを通して反射防止膜152をプラズマエッチングする第1エッチング工程と、フォトレジスト層153の開口パターンを通してSiO₂層151を途中までエッチングする第2エッチング工程と、第2エッチング工程の後にSiO₂層151をさらにエッチングする第3エッチング工程の3段階で行う。これらのうち第2エッチング工程はSiO₂層151の初期エッチング工程として行われ、第3エッチング工程はSiO₂層151の主エッチング工程として行われる。

まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、エッチングガス供給源30からH₂を供給し、処理容器2内の圧

- 力を所定の値とする。この状態で第1、第2の高周波電源40、50から高周波電力を供給し、H₂をプラズマ化して被処理体Wに作用させフォトレジスト層153の開口パターンを通して反射防止層152をエッティングする（第1のエッティング；図6A）。一方、第1、第2の高周波電源40、50から高周波電力を供給するタイミングの前後に、直流電源13を静電チャック11内の電極12に印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着させる。エッティング中に、所定の発行強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基づいて高周波電力の供給を停止し第1エッティング工程を終了する。
- 10 次いで、同一処理容器内または別の処理容器内に第1エッティング工程と同様にしてCF₄とH₂の混合ガスを供給し、フォトレジスト層153の開口パターンを通してSiO₂層151を途中までエッティングする（第2エッティング工程；図6B）。所定のエッティング時間、例えば60秒が経過したらこの第2エッティング工程を終了する。その後、同一処理容器内または別の処理容器内に第2エッティング工程と同様にして第2エッティング工程とは異なるガス、例えば直鎖C₅F₈とO₂とArの混合ガスを供給し、SiO₂層151をさらにエッティングする（第3エッティング工程；図6C）。終点検出に基づいてこの第3エッティング工程を終了する。
- 20 このように、CF₄とH₂のプラズマを用いたSiO₂層151の第2エッティング工程によって、マスク層であるArFフォトレジスト層153の表面に、特にSiO₂層151との境界付近により多く保護膜が形成され、その後の第3エッティング工程においてフォトレジスト層153の形状の変形を抑制することができる。また、第1エッティング工程において、反射防止層152をH₂のプラズマを用いてエッティングすることにより、第3エッティング工程におけるフォトレジスト層153の形状の

変形をより有効に抑制することができる。これは、H₂のプラズマによりマスク層であるフォトレジスト層153の表面近傍から酸素原子が脱離して構造的により強固な炭素間結合が形成されるためと考えられる。

- このようなプラズマによるフォトレジスト層153の形状の変形を抑制する効果は、その材料が特にプラズマによって変形しやすいメタクリル酸樹脂（構造中にメタクリル酸が取り込まれている樹脂をいう）の場合に顕著なものとなるが、アクリル酸樹脂（構造中にアクリル酸が取り込まれている樹脂をいう）等、他の樹脂であっても同様の効果を得ることができる。ただし、フォトレジスト層の材料がアクリル酸樹脂の場合には、微細加工可能なマスク材の中でプラズマに対する変形耐性が比較的大きいので、反射防止層をエッティングする第1エッティングの際に必ずしもH₂ガスを用いる必要はなく、H₂よりもエッティングレートが高く、マスク層へのダメージがフロロカーボンの中でも最も少ないC F₄のプラズマを用いて高速で反射防止層152をエッティングすることができる。
- また、第3エッティング工程のエッティングガスとして、直鎖C₅F₈とO₂とを含むガスを用いることにより、エッティング対象層であるS i O₂層151をより異方的に、より速くエッティングすることができる。なお、第3エッティング工程のエッティングガスは、これに限るものではないが、第2エッティング工程で用いられるC F₄とH₂の混合ガスとは別のガスであることが好ましい。これは、第2エッティング工程でマスク層の形状の変形を抑制する構造を形成した後、第3エッティング工程のエッティングガスに切り替えることにより、例えば、より異方的エッティングやより高速のエッティング等所望の機能を持たせることができるからである。S i O₂層151をより異方的に、より速くエッティングする観点からは、エッティングガスとしてフロロカーボンを含むガスを好適に用いることができるが、上述した直鎖C₅F₈とO₂とを含むガスが特に好ましい。

以上は、反射防止層 152 が存在する場合のエッチング工程について説明したが、反射防止層が存在しない場合には、上記第1のエッチング工程を省略して、最初に、 CF_4 と H_2 をプラズマ化し、ArF フオトレジスト層の開口パターンを通してエッチング対象層である SiO_2 層を途中までエッチングする初期エッチング工程を実施し、この初期エッチング工程の後、好ましくはフロロカーボンを含むエッチングガス、より好ましくは上述した直鎖 C_5F_8 と O_2 とを含むガスをプラズマ化し、エッチング対象層である SiO_2 層の残部をエッチングする主エッチング工程を実施すればよい。この場合にもマスク層である ArF フオトレジスト層表面に、特にエッチング対象層である SiO_2 層との境界付近により多く保護膜が形成され、その後の主エッチング工程における ArF フオトレジスト層の形状の変形を抑制することができる。

なお、本実施形態においても、エッチング対象部は、 SiO_2 膜に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸化 Si 膜、CORAL（ノベラス社）等の酸化膜（酸素化合物）や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。また、ArF フオトレジストや F2 フオトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジスト材料に限らず、他の有機フォトレジスト層でもよく、さらには、フォトレジストに限らず他のマスク層であってもよい。プラズマ処理装置の構成も図1のものに限るものではない。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

上記図6Aに示す被処理体の反射防止層 152 およびエッチング対象層である SiO_2 層 151 について、図1に示す装置を用いて表2に示す条件のNo. 1～6 のエッチングを行った。なお、いずれのエッチングにおいても、第1の高周波電源の周波数を 60 MHz とし、第2の高周波電源の周波数を 2 MHz とした。

具体的には、No. 1～3はフォトレジスト層153としてアクリル酸樹脂のArFフォトレジストを用いたものであり、いずれも第3エッチング工程はC₄F₆とO₂とArとを用いており、これらの中でNo. 1は第1エッチング工程でCF₄を用い、第2エッチング工程を行わなかったもの、No. 2は第1エッチング工程でCF₄を用い、第2エッチング工程でCF₄とH₂とを用いたもの、No. 3は第1エッチング工程でH₂を用い、第2エッチング工程でCF₄とH₂とを用いたものである。また、No. 4～6はフォトレジスト層153としてメタクリル酸樹脂のArFフォトレジストを用いたものであり、いずれも第3エッチング工程は直鎖C₅F₈とO₂とArとを用いており、これらの中でNo. 4は第1エッチング工程でCF₄を用い、第2エッチング工程を行わなかつたもの、No. 5は第1エッチング工程でCF₄を用い、第2エッチング工程でCF₄とH₂とを用いたもの、No. 6は第1エッチング工程でH₂を用い、第2エッチング工程でCF₄とH₂とを用いたものである。

全工程終了後、各条件のサンプルについてフォトレジスト層153の形状の変形を調査した。その結果、フォトレジスト層153としてアクリル酸樹脂を用いたNo. 1～3のうち、第2エッチング工程を行わなかつたNo. 1はフォトレジスト層の変形の指標である縦筋が存在して20いたが、第2エッチング工程を行つたNo. 2、3では、第1エッチング工程で使用したガスにかかわらず、縦筋が存在していなかつた。一方、ArFフォトレジスト層153としてアクリル酸樹脂より耐プラズマ性が低いメタクリル酸樹脂を用いたNo. 4～6のうち、第2エッチング工程を行わなかつたNo. 4は縦筋が存在していいた。また、第1エッチング工程でCF₄を用い第2エッチング工程を行つたNo. 5は縦筋が少なくなり、これにより第2エッチング工程により縦筋が抑制されるこ

とが確認された。第2エッティング工程を行い、かつ第1エッティング工程のガスをH₂にしたNo. 6では縦筋が存在していなかった。つまり、
5 フォトレジスト層153がプラズマに対する耐性の低い材料で構成されている場合、第2エッティング工程に加えて、第1エッティング工程でH₂により反射防止層152をエッティングすることによりフォトレジスト層の変形の指標である縦筋が発生しなくなることが確認された。

表2

No.	ArFフォトレジスト	1	2	3	4	5	6
	アクリル酸樹脂	メタクリル酸樹脂					
第1エッチング工程	圧力(Pa) (カッコ内数値はmTorr)	6.7 (50)	2.0 (15)	6.7 (50)	6.7 (50)	2.0 (15)	
	第1の高周波電源からの電力(W)	1000	2200	1000	1000	2200	
	第2の高周波電源からの電力(W)	100	100	100	100	100	
	ガスと流量(mL/min)	CF ₄ :100	H ₂ :100	CF ₄ :100	CF ₄ :100	H ₂ :100	
第2エッチング工程	圧力(Pa) (カッコ内数値はmTorr)	2.7 (20)		2.7 (20)		2.7 (20)	
	第1の高周波電源からの電力(W)	なし	1800			1800	
	第2の高周波電源からの電力(W)		1800			1800	
	ガスと流量(mL/min)		CF ₄ :120 H ₂ :180			CF ₄ :120 H ₂ :180	
第3エッチング工程	圧力(Pa) (カッコ内数値はmTorr)	6.7 (50)		6.7 (50)		2.7 (20)	
	第1の高周波電源からの電力(W)	1800		1800		1800	
	第2の高周波電源からの電力(W)	1150		1150		1800	
	ガスと流量(mL/min)	C ₄ F ₆ :25 O ₂ :26 Ar:700				直鎖C ₅ F ₈ :27 O ₂ :30 Ar:500	
	縦筋	有	無	無	有	少	無

(第5の実施形態)

ここでは、図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図7Aに示すような、Si等の下地層160上に形成されたSiO₂層等のエッチング対象層161（厚さ例：1500nm）と、このエッチング対象層161を覆う有機反射防止層162（厚さ例：60nm）と、この有機反射防止層162を覆う開口パターン163a（直径例：0.18μm）が形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層163とを有する被処理体Wに対して、フォトレジスト層163の開口パターン163aを通して、有機反射防止層162をプラズマエッチングする工程と、次いでエッチング対象層161をプラズマエッティングして開口パターン161aを形成する工程を実施する。

以下、図7A～7Cおよび図8のフローチャートを参照して説明する。

15 フォトレジスト層163を構成するArFフォトレジストおよびF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂、メタクリル酸樹脂等を使用することができる。

20 有機反射防止層162としては、有機系高分子材料を適用することができる。

また、本実施形態では、プラズマ処理装置1の上部電極板24は、少なくとも表面が単結晶Si、SiC等のSiを含む材料で構成されている。

25 まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し(STEP1)、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2

内を減圧した後、バルブ 28 を開放し、処理ガス供給源 30 から H₂ ガスを供給し (STEP 2)、処理容器 2 内の圧力を所定の値とする。

この状態で第 1 の高周波電源 40、第 2 の高周波電源 50 から 5 高周波電力を供給して H₂ ガスをプラズマ化し、フォトレジスト層 163 の開口パターンを通して有機反射防止層 162 をエッチングする (STEP 3) (図 7A)。一方、第 1 の高周波電源 40、第 2 の高周波電源 50 から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック 11 内の電極 12 に直流電圧を印加して、被 10 処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着させる。所定の時間だけエッチングしたら高周波電力やエッチングガスの供給を停止して有機反射防止層 162 のエッチングを終了する (図 7B)。プラズマ中の特定の物質の発光強度を終点検出器 (図示せず) によって検出し、これに基づいてエッチング工程を終了してもよい。

15 本実施形態の場合、H₂ のプラズマによる有機反射防止層 162 のエッチング過程において、少なくとも表面が Si からなる上部電極板 24 から供給される Si と H₂ プラズマがフォトレジスト層 163 の表面に作用することにより、フォトレジスト層 163 の表面には、Si-O や Si-C 等を含む薄い保護層 163b が形成される。

すなわち、H₂ のプラズマによる有機反射防止層 162 のエッチングの過程で、フォトレジスト層 163 の表面の C または H との反応が起こり、その結果として、反応性の高い C や O がフォトレジスト層 163 の表面に多数存在する状態となり、これらの高反応性の C や O が上部電極板 24 から供給された Si と反応し、Si-C あるいは Si-O 等の物質を含む薄い保護層 163b を形

成すると考えられる。

- このように、フォトレジスト層 163 の開口パターン 163a を通して有機反射防止層 162 をプラズマエッチングする際に、フォトレジスト層 163 の表面に薄い保護層 163b が形成され、
- 5 別の余分な工程を必要とすることなく、フォトレジスト層 163 の耐プラズマ性を向上させることができる。したがって、有機反射防止層 162 をエッチングする際に表面荒れやストライエーションが入ることなく、フォトレジスト層 163 の耐プラズマ性を高く維持することができる。
- 10 次いで、同一処理容器内または別の処理容器内で、エッティングガスとして例えば C₅F₈ と O₂ と Ar を供給し (STEP 4)、有機反射防止層 162 のエッティングと同様な手順でフォトレジスト層 163 の開口パターン 163a を通してエッティング対象層 161 をプラズマエッチングする (STEP 5)。これにより、エッティング対象層 161 に、たとえば高アスペクト比の開口パターン 161a を形成する (図 7C)。そして、エッティング対象層 161 のエッティング完了後、被処理体 W を、ゲートバルブ 32 を通じて処理容器 2 の外部に取り出す (STEP 6)。
- このエッティング対象層 161 のエッティングに際して、本実施形態の場合には、フォトレジスト層 163 の表面には保護層 163b が形成されていることによって高い耐プラズマ性の状態にあるので、エッティング対象層 161 のプラズマエッティングにおいてもフォトレジスト層 163 の耐プラズマ性や、エッティング対象層 161 のフォトレジスト層 163 に対する選択比が高く維持される。
- 25 このため、フォトレジスト層 163 の表面荒れや縦筋入りを生じさせず、エッティング対象層 161 を高いエッティングレートの条件

にてプラズマエッティングすることができる。この結果、別の余分な工程を必要としないことと相まって、プラズマエッティング工程でのスループットが向上する。また、フォトレジスト層 163 の開口パターン 163a における縦筋入りが発生しないので、フォ
5 レジスト層 163 をマスクとしてエッティング対象層 161 に形成される開口パターン 161a の精度も向上する。

上記 STEP 2において、フォトレジスト層 163 の耐プラズマ性の向上の観点からは、H₂の代わりにHe、N₂を用いることができる。ただし、He、N₂を用いる場合、有機反射防止層 16
10 2 はほとんどエッティングされない。なお、有機反射防止層 162 はなくてもよく、このときは、H₂、He、N₂の少なくとも 1 種のプラズマ処理によって、専らフォトレジスト層 163 の耐プラズマ性の向上処理を行うことができる。

次に、図 9A～9C および図 10 のフローチャートを参照して、
15 本実施形態の変形例について説明する。

この変形例では、有機反射防止層 162 を CF₄ ガスのプラズマでエッティングした後、エッティング対象層 161 のエッティングに先立って、H₂ ガスによるプラズマ処理にてフォトレジスト層 163 の表面に保護層 163b を形成する例を示す。

20 すなわち、まず、ゲートバルブ 32 を開放して、被処理体 W を処理容器 2 内に搬入し (STEP 11)、静電チャック 11 上に配置する。次いで、ゲートバルブ 32 を閉じ、排気装置 35 によって処理容器 2 内を減圧した後、バルブ 28 を開放し、処理ガス供給源 30 から CF₄ ガスを供給し (STEP 12)、処理容器 2 内
25 の圧力を所定の値とする。

この状態で第 1 の高周波電源 40、第 2 の高周波電源 50 から

高周波電力を供給してCF₄ガスをプラズマ化し、フォトレジスト層163の開口パターンを通して有機反射防止層162をエッチングする(STEP13)(図9A)。

一方、第1の高周波電源40、第2の高周波電源50から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック11内の電極12に直流電圧を印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着させる。所定の時間だけエッチングしたら高周波電力やエッティングガスの供給を停止して有機反射防止層162のエッチングを終了する。プラズマ中の特定の物質の発光強度を終点検出器(図示せず)によって検出し、これに基づいてエッティング工程を終了してもよい。

次に、処理容器2に供給するガスをH₂ガスに切り換えて(STEP14)、当該H₂ガスをプラズマ化し、H₂プラズマと上部電極板24から供給されるSiとをフォトレジスト層163の表面に、Si-OやSi-C等を含む薄い保護層163bを形成する(STEP15)(図9B)。

すなわち、この変形例の場合、フォトレジスト層163のプラズマ処理の過程で、フォトレジスト層163の表面のCまたはHと反応が起こり、その結果として、反応性が高いCやOがフォトレジスト層163の表面に多数存在する状態となり、高反応性のCやOが上部電極板24から供給されるSiと反応し、Si-OやSi-Cとなって薄い保護層163bが形成されると考えられる。このSi-OやSi-C等を含む薄い保護層163bにより、フォトレジスト層163の耐プラズマ性が向上する。

次いで、同一処理容器内または別の処理容器内で、エッティング

ガスとして例えばC₅F₈とArとO₂を使用して(STEP 16)、有機反射防止層162のエッティングと同様な手順でフォトレジスト層163の開口パターン163aを通してエッティング対象層161をプラズマエッティングする(ステップ17)。これにより、た
5 とえば高アスペクト比の開口パターン161aを形成する(図9C)。そして、エッティング対象層161のエッティング完了後、被処理体Wを、ゲートバルブ32を通じて処理容器2の外部に取り出す(STEP 18)。

このエッティング対象層161の開口パターン161aのエッチングに際して、本変形例の場合には、上述のように、フォトレジスト層163の表面は保護層163bが形成されることによって高い耐プラズマ性を持った状態にあるので、フォトレジスト層163の耐プラズマ性やエッティングの対マスク選択比が高く維持される。しかもフォトレジスト層163に表面荒れや縦筋入りを生じることなく、高いエッティングレートの条件にてプラズマエッティングによる開口パターン161aの形成を行うことができる。この結果、別に余分な工程を必要としないことと相まって、プラズマエッティング工程でのスループットが向上する。

上述のSTEP 15における保護層163bの形成処理では、
20 H₂の代わりに、またはH₂とともに、N₂、Heを用いてもよい。

なお、本実施形態において、エッティング対象層161は、例示したSiO₂に代表されるSi酸化物に限るものではなく、Si窒化物、Si炭化物等の他のSi化合物、単結晶Si、多結晶Si、有機材料、有機-無機ハイブリッド材料、金属、金属化合物等が適用可能である。また、本実施形態では、例示したArFフォトレジストやF₂フォトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジス

ト材料において特に有効であるが、これに限らず、電子線でリソグラフ
イーを行うE Bレジスト、真空紫外線でリソグラフィーを行うE UVレ
ジスト、K r Fレジスト等の他の有機フォトレジスト層でも同様の効果
を得ることができ、さらには、フォトレジスト層に限らず他のマスク層
5 であってもよい。さらに、プラズマ処理装置の構成も図1のものに限る
ものではない。

さらにまた、保護層を形成する際のS i源として上部電極板を用いた
が、これに限らず、処理容器内の構成部材、例えばフォーカスリング、
シールドリング、インナーチャンバーを少なくともその表面がS iを含
10 むようにすることにより同様のS i源として用いることができる。ただし、
し、上部電極板は、被処理体と対向して設けられているため、耐プラズ
マ性の向上処理が被処理体の面内で均一に行うことができるという利点
があり、好ましい。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

15 以下の各実施例および比較例での第1の高周波電源40、第2の高周波電源50の周波数はそれぞれ60MHz、13.56MHzとした。

(1) [フォトレジスト層のプラズマ処理]

ここでは、エッチング対象層を覆う開口パターンが形成された
20 フォトレジスト層に対して、H₂、N₂、Heの各々をプラズマ化して
してプラズマ処理する実施例1～3と、Arをプラズマ化して
ラズマ処理する比較例1を行った。プラズマ処理は1分間行った。
フォトレジスト層としてはArFフォトレジストを用いた。

(実施例5-1)

25 処理容器内圧力：2.01Pa (15mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：2200W

第2の高周波電源からの高周波電力：100W

処理ガスおよびその流量： H_2 を0.1L/min (100sccm)

(実施例5-2)

5 処理容器内圧力：2.01Pa (15mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：2200W

第2の高周波電源からの高周波電力：100W

処理ガスおよびその流量： N_2 を0.1L/min (100sccm)

10 (実施例5-3)

処理容器内圧力：2.01Pa (15mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：2200W

第2の高周波電源からの高周波電力：100W

処理ガスおよびその流量： He を0.1L/min (100sccm)

15 (比較例5-1)

処理容器内圧力：2.01Pa (15mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：2200W

第2の高周波電源からの高周波電力：100W

20 処理ガスおよびその流量： Ar を0.1L/min (100sccm)

図11Aおよび図11Bは、それぞれアクリル系およびメタクリル系のArFフォトレジストを用いたフォトレジスト層における、プラズマ処理直後の表面分析結果 (H_2 、 N_2 、 He 、 Ar で25 それぞれ示される線図) を示す図である。これらに示されるように、実施例5-1～5-3では、アクリル系およびメタクリル系

のいずれのArFフォトレジストにおいても、H₂、N₂、Heの各々のプラズマによるプラズマ処理によって、フォトレジスト層の表面にSi-OやSi-C等に相当する結合エネルギーを持つ物質を含む保護層が存在することが観測された。

5 これに対して、比較例5-1のArによるプラズマ処理の場合には、アクリル系およびメタクリル系のいずれのArFフォトレジストにおいても、上部電極板から供給されるSiの付着が観測されるのみであった。

10 フォトレジスト層の表面にSiが付着することによっても耐プラズマ性は向上するが、この場合にはアッシング後にエッチング対象層のホール付近にSiが付着する不都合が生じることがある。この点から、プラズマ処理には、H₂、N₂、Heを使用するのがよいことが確認された。

15 (2) [有機反射防止層のエッチング後のフォトレジスト層のプラズマ処理]

エッチング対象層と、エッチング対象層を覆う有機反射防止層と、有機反射防止層を覆う開口パターンが形成されたフォトレジスト層とを有する被処理体Wについて、以下の条件で有機反射防止層をエッチングし、その後、実施例5-1～5-3、比較例5-1と同じ条件でフォトレジスト層163をプラズマ処理した(図9A、9B、図10のSTEP11～15)。

処理容器内圧力：6.7Pa(50mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：1000W

第2の高周波電源からの高周波電力：100W

25 エッチングガスおよびその流量：CF₄を0.1L/min(100sccm)

次いで、エッチング対象層 161 を以下の条件でエッチングした（図 9C、図 5 の STEP 16～18）。

処理容器内圧力：2.01 Pa (15 mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：2170 W

5 第 2 の高周波電源からの高周波電力：1550 W

エッチングガスおよびその流量：

c-C₅F₈ : 0.015 L/min (15 sccm)

Ar : 0.380 L/min (380 sccm)

O₂ : 0.019 L/min (19 sccm)

10 以上のようにエッチング対象層のエッチングを行った後、電子顕微鏡写真で各被処理体のエッチング箇所の断面形状を観察した。その結果、ArF フオトレジストからなるフォトレジスト層を H₂、N₂、He、Ar でプラズマ処理した被処理体ではいずれもフォトレジスト層の表面荒れや縦筋入りはほとんど見られなかった。これに対して上記工程中においてフォトレジスト層のプラズマ処理を行わなかった被処理体ではフォトレジストの表面荒れや縦筋入りが見られた。

また、有機反射防止層のエッチング後でエッチング対象層のエッチング前にフォトレジスト層のプラズマ処理を行う場合は、有機反射防止層とエッチング対象層のエッチング前にフォトレジスト層 163 のプラズマ処理を行う場合に比べて、エッチング対象層のエッチング後の ArF フオトレジスト層の表面荒れや縦筋入りは少なかった。したがって、有機反射防止層のエッチングでエッチング速度が大きくしかも ArF フオトレジストへのダメージが比較的少ない CF₄ プラズマを使用し、その後、ArF フオトレジスト層のプラズマ処理を行い、次いで、エッチング対象層のエ

ッチングを行うようにはすれば、スループット及びエッチング精度の向上が可能となる。

(第 6 の実施形態)

ここでは、図 1 のプラズマ処理装置 1 を用いて、図 1 2 のような、
5 例えば SiO_2 からなる下地層 171 と、これを覆う反射防止層 172
と、反射防止層 172 を覆う開口パターンが形成された ArF フオトレジストまたは F2 フオトレジストからなるフォトレジスト層 173 を有する被処理体 W に対して、フォトレジストマスク層 173 の開口パターン 173a を介して反射防止層 172 をプラズマエッチングする工程を
10 実施する。この実施形態においても、ArF フオトレジストおよび F2
フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂等を使用することができる。また、反射防止層 172 としては、無機系のものでも、有機系のものでも使用可能であり、例えば炭素含有材料であるアモルファスカーボン
15 や、有機高分子材料を使用することができる。

エッチングに際しては、まず、ゲートバルブ 32 を開放して、被処理体 W を処理容器 2 内に搬入し、静電チャック 11 上に載置する。次いで、ゲートバルブ 32 を閉じ、排気装置 35 によって処理容器 2 内を減圧した後、バルブ 28 を開放し、処理ガス供給源 30 から上記処理ガス、例えば C_2F_4 と O_2 を供給し、処理容器 2 内の圧力を所定の値とする。

この状態で、上部電極 21 と下部電極であるサセプタ 5 に高周波電源を印加し、処理ガスをプラズマ化して被処理体 W 中の反射防止層 172 をフォトレジストマスク層 173 の開口パターン 173a を介してエッチングする。一方、上下電極に高周波電力を印加するタイミングの前後に、直流電圧を静電チャック 11 内の電極 12 に印加して、被処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着する。

エッチング中に、所定の発光強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基いてエッチングを終了する。

本実施形態では、このように C_2F_4 を含む処理ガス、例えば C_2F_4 と O_2 とを含む処理ガスを用いて、フォトレジスト層 173 を介して反射防止層 172 をエッチングすることにより、フォトレジスト層 173 の表面荒れを抑え、反射防止層のフォトレジスト層に対する選択比を高く維持するとともに、反射防止層 172 のエッチングレートを大きくすることができる。

なお、本実施形態では、本発明は上記実施の形態に限定されることはなく種々変形可能である。例えば、エッチング対象層として反射防止層の場合を示したが、これに限らず他の層をエッチングする場合であってもよい。また、 C_2F_4 を含有する処理ガスとしては、 C_2F_4 と O_2 とを含むものに限らない。さらに、 C_2F_4 と O_2 とを含む処理ガスを用いた場合には、マスク層としては、ArF フォトレジストや F2 フォトレジストに限らず、他のフォトレジストを用いることもでき、さらには、非レジストマスク層を用いることもできる。また、エッチング装置の構成も図 1 のものに限るものではない。

以下、本実施形態に基づく実施例について説明する。

まず、実施例の条件は次の通りとした。すなわち、処理容器内圧力を 1. 33 Pa (10 mTorr) と 6. 66 Pa (50 mTorr) にし、処理ガスの C_2F_4 と O_2 の流量比を $C_2F_4 : O_2 = 5 : 2$ 、 $3 : 2$ 、 $5 : 4$ 、 $1 : 1$ 、 $3 : 4$ にし、上部電極には周波数 60 MHz の高周波電力を 600、1000、1400 W で、下部電極には周波数 2 MHz の高周波電力を 100 W で印加した。

一方、比較例の条件は次の通りとした。すなわち、処理容器内圧力を 6. 66 Pa (50 mTorr) にし、処理ガスを CF_4 とし、上部電極には周波数 60 MHz の高周波電力を 1000 W で、下部電極には周

波数 2 MHz の高周波電力を 100 W で印加した。

このような条件でエッティングを行ったところ、反射防止層の ArF フォトレジストマスク層に対する選択比（反射防止層のエッティングレート / ArF フォトレジストマスク層のエッティングレート）は、実施例と比較例あまり変わらなかったが、反射防止層のエッティングレートは、実施例では比較例の 1.2 ~ 3.6 倍となった。また、比較例のみならず実施例においても、ArF フォトレジストマスク層の表面荒れは発生しなかった。このことから、実施例により ArF フォトレジストマスク層の表面荒れを生じさせずに、高エッティングレートで反射防止膜をエッティングできることが確認された。

(第 7 の実施形態)

ここでは、上記図 1 に示すプラズマ処理装置 1 を用いて、図 13A のようなエッティング対象である SiO₂ 層 181 とこれを覆う反射防止層 182 とさらにこれを覆う ArF フォトレジストまたは F2 フォトレジストからなるフォトレジスト層 183 とを有する被処理体 Wにおいて、フォトレジスト層 183 の開口パターン 183a を通して反射防止層 182 をエッティングする工程と、この工程の後の SiO₂ 層 181 をエッティングする工程について説明する。この実施形態においても、ArF フォトレジストおよび F2 フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。反射防止層としては、有機高分子材料やアモルファスカーボンを使用することができる。

まず、ゲートバルブ 32 を開放して、被処理体 W を処理容器 2 内に搬入し、静電チャック 11 上に配置する。次いで、ゲートバルブ 32 を閉じ、排気装置 35 によって処理容器 2 内を減圧した後、バルブ 28 を開放し、処理ガス供給源 30 から C と F とを有する物質と H を含有する物

質とを含むエッチングガスを供給し、処理容器2内の圧力を所定の値、例えば6.66Pa(50mTorr)とする。この状態で、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電源を印加し、エッチングガスをプラズマ化して被処理体W中の反射防止層182をエッチングする5(図13A)。これにより、反射防止層182のエッチング終了後のフォトレジスト層183の残膜量を多くすることができます、その次のエッチング対象部のエッチング工程で所望の開口形状を有する孔や溝を形成することができる。

このエッチングの際に用いられるCとFとを含有する物質としては、10ArFフォトレジスト層に与えるダメージが少ないCF₄が例示される。また、Hを有する物質としては、ハイドロカーボン、H₂、ハイドロフルオロカーボンを用いることができる。ハイドロカーボンとしてはCH₄等が例示される。ハイドロフルオロカーボンとしては、Fの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質が好適であり、そのような物質としてCH₃Fが例示される。CH₃Fを用いる場合には、エッチングガス中のCとFとを有する物質の流量に対するCH₃Fの流量の比を0.15～0.07とすることにより、CH₃Fを全く入れないときに比べて反射防止層のエッチング終了後のArFフォトレジスト層の残膜量をかなり増加させることができる。

一方、上下電極に高周波電源を印加するタイミングの前後に、直流電源13を静電チャック11内の電極12に印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着する。このようにして反射防止層182のエッチングが終了したらエッチングガスおよび高周波電力の供給を停止する。

次いで、処理容器2内に別のエッチングガス、例えばC₅F₈とO₂とArの混合ガスを供給し、処理容器2内の圧力を所定の値、例えば2.

0.0 Pa (15 mTorr) に調整する。上部電極 21 と下部電極であるサセプタ 5 に高周波電源を印加し、このエッチングガスをプラズマ化して被処理体 W 中の SiO₂ 層 181 をエッチングする (図 13B)。エッチング中に、所定の発光強度を終点検出器 (図示せず) によって検出し、これに基いてエッチングを終了する。

なお、エッチング対象部は、上記のような SiO₂ 層に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FG、有機系酸化 Si 膜、CORAL (ノベラス社) 等の酸化膜 (酸素化合物) や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。また、適用されるプラズマエッチング装置の構成も図 1 のものに限るものではない。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

被処理体は図 13A のような SiO₂ 層 (膜厚は 2 μm) とこれを覆う反射防止層 (膜厚は 60 nm) とさらにこれを覆う ArF フォトレジスト層 (膜厚は 360 nm) を有するものを用いた。

実施例の反射防止層のエッチング条件は以下のとおりとした。すなわち、処理容器 2 内の圧力を 6.66 Pa (50 mTorr) とし、エッチングガスを CF₄ (流量は 100 mL/min (sccm)) と CH₃F (流量は 4 または 7 mL/min (sccm)) の混合ガスとし、上部電極には 60 MHz の周波数の高周波電源から 1000 W の高周波電力を印加し、下部電極には 2 MHz の周波数の高周波電源から 100 W の高周波電力を印加した。また、CH₃F に代えて、それぞれ H₂ (流量は 5、10 または 15 mL/min (sccm))、CH₂F₂ (流量は 5 または 10 mL/min (sccm)) および CHF₃ (流量は 10、30、50 または 70 mL/min (sccm)) を用いたエッチングガスでも同様にエッチングを行った。

比較例ではエッティングガスを CF_4 のみ（流量は $100 \text{ mL}/\text{min}$ (sccm)）とし、その他のエッティング条件は実施例と同じとした。

以上の実施例および比較例の条件で反射防止膜 182 のエッティングを行い、一定のエッティング時間経過後の ArF フォトレジスト層の残膜の
5 厚さを測定したところ以下の結果が得られた。

実施例において、 CH_3F を用いた場合には、その流量が $4 \text{ mL}/\text{min}$ では 375 nm 、 $7 \text{ mL}/\text{min}$ では 405 nm であった。 H_2 を用いた場合には、その流量が $5 \text{ mL}/\text{min}$ では 345 nm 、 $10 \text{ mL}/\text{min}$ と $15 \text{ mL}/\text{min}$ では 360 nm であった。 CH_2F_2 を用いた場合は、その流量が $5 \text{ mL}/\text{min}$ では 345 nm 、 $10 \text{ mL}/\text{min}$ では 400 nm であった。 CHF_3 を用いた場合は、その流量が $10 \text{ mL}/\text{min}$ では 350 nm 、 $30 \text{ mL}/\text{min}$ では 360 nm 、 $50 \text{ mL}/\text{min}$ では 360 nm 、 $70 \text{ mL}/\text{min}$ では 390 nm であった。これに対して、比較例では 330 nm であった。

15 以上より、いずれの実施例においても比較例より残膜の厚さは増加していることが確認された。これは ArF フォトレジスト層をエッティングする F 活性種が H を有するガスから生成した H 活性種と適度に反応して HF 等のガスになり処理容器外へ排出されたためと考えられる。

また、これらの実施例の中でも特に CH_3F が優れていた。 CH_3F の流量が少量であるにもかかわらず残膜量が多かったのは、分子中の H 原子の数が F 原子の数に比べて多かったためと考えられる。ただし、 H_2 のような化学的に安定している物質では、H 活性種が生成しても F 活性種と反応するよりも別の H 活性種と反応して再結合する方が優勢であると推測され、残膜量は他の物質のときと比べて多くはなかった。

25 したがって、物質自体がある程度不安定であってこの物質中に H 原子が多く存在するもの、例えばハイドロカーボン (CH_4 、 C_2H_4 等) や

ハイドロフルオロカーボン（特に、Fの原子数に対するHの原子数の比が3以上のもの、例えばCH₃F）等をエッティングガスに入れるとよいことが確認された。また、CH₃Fを使用する場合には、CとFとを有する物質であるCF₄の流量に対するCH₃Fの流量の比が0.04～5 0.07という少量であっても残膜量を多くすることができることも確認された。

（第8の実施形態）

ここでは、上記図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図14Aのような、エッティング対象層であるSiO₂層191とこれを覆う反射10防止層192とさらにこれを覆うArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層193とを有する被処理体Wに対して、フォトレジスト層193の開口パターン193aを通して反射防止層192をエッティングする工程と、この工程の後のSiO₂層191をエッティングする工程とを実施する。この実施形態においてもArFフォトレジストおよびF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。反射防止層としては、有機高分子材料やアモルファスカーボンを使用することができる。

まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、処理ガス供給源30からCとFとを有する物質とCOとを含む第1エッティングガス、例えばCF₄とCOの混合ガスを供給し、処理容器2内の圧力を所定の値、例えば13.3Pa(100mTorr)とする。この状態で、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電源を印加し、第1エッティングガスをプラズマ化して被処理体W中の反射

防止層 192 をエッティングする（図 14 A）。一方、上下電極に高周波電源を印加するタイミングの前後に、直流電源 13 を静電チャック 11 内の電極 12 に印加して、被処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着する。反射防止層 192 のエッティングが終了したら第 1 エッティングガス 5 および高周波電力の供給を停止する。

次いで、処理容器 2 内に第 2 エッティングガス、例えば C_5F_8 、 C_4F_6 のようなフルオロカーボンを含むガス、具体的には C_5F_8 または C_4F_6 と O_2 と Ar の混合ガスを供給し、処理容器 2 内の圧力を第 2 エッティングの所定の値、例えば 2.00 Pa (15 mTorr) に調整する。10 上部電極 21 と下部電極であるサセプタ 5 に高周波電源を印加し、第 2 エッティングガスをプラズマ化して被処理体 W 中の SiO_2 層 191 をエッティングする（図 14 B）。エッティング中に、所定の発光強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基づいてエッティングを終了する。

なお、エッティング対象部は、上記のような SiO_2 層に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FG、有機系酸化 Si 膜、CORAL（ノベラス社）等の酸化膜（酸素化合物）や低誘電体有機絶縁膜等のエッティングに適用可能である。また、適用されるプラズマエッティング装置の構成も図 1 のものに限るものでは 20 ない。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

被処理体として図 14 A のものを用いた。実施例の第 1 エッティング条件は以下のとおりとした。すなわち、処理容器 2 内の圧力を 6.66 Pa (50 mTorr) または 13.3 Pa (100 mTorr) とし、25 第 1 エッティングガスの流量を CF_4 : 75、100 または 200 mL/min (sccm)、CO : 25、100 または 200 mL/min

(sccm) とし、上部電極には 60 MHz の周波数の高周波電源から 1000、1500 または 2000 W の高周波電力を印加し、下部電極には 2 MHz の周波数の高周波電源から 100 W の高周波電力を印加した。

5 比較例の第 1 エッティング条件は以下のとおりとした。すなわち、容器内圧力を 6.66 Pa (50 mTorr) とし、第 1 エッティングガスとして CF₄ のみを 100 mL/min (sccm) の流量で添加し (CO は添加せず)、高周波電源の周波数、印加電力は実施例と同じとした。

実施例および比較例の第 2 エッティング条件は以下のとおりとした。す
10 10 比較例の第 2 エッティング条件は以下のとおりとした。す
10 10 なわち、処理容器内圧力を 2.00 Pa (15 mTorr) とし、第 2 エッティングガスの C₅F₈、O₂、Ar の流量をそれぞれ 15、19、380 mL/min (sccm) とし、上部電極には 60 MHz の周波数の高周波電源から 2170 W の高周波電力を印加し、下部電極には 2 MHz の周波数の高周波電源から 1550 W の高周波電力を印加した。

15 以上のような条件で第 1 エッティングおよび第 2 エッティングを行った結果、第 2 エッティング工程での SiO₂ 層の ArF フォトレジスト層に対する選択比 (SiO₂ 層のエッティングレート / ArF フォトレジスト層のエッティングレート) は、実施例が比較例を大きく上回った。例えば、実施例の第 1 エッティング条件が、圧力：13.3 Pa (100 mTorr)、CF₄ 流量：75 mL/min (sccm)、CO 流量：25 mL/min (sccm)、上部電極印加電力：1000 W のときの上記選択比は 9.7 であり、比較例の上記選択比は 6.3 であった。

また、第 2 エッティング工程の C₅F₈ に代えて C₄F₆ を使用したときにも、上記選択比は実施例（第 1 エッティングガスが CF₄ と CO）が比較例（第 1 エッティングガスが CF₄ のみ）を上回った。

なお、C と F とを有する物質と CO とを含むガスのプラズマによって

炭素間結合を有する保護膜がArFフォトレジスト層表面に形成されると考えられるため、単にArFフォトレジスト層表面にCとFとを有する物質とCOとを含むガスのプラズマを照射するだけでArFフォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させることができる。

5 また、本発明は、ArFフォトレジスト層の場合ほど耐プラズマ性の向上効果はないものの、ArFフォトレジスト層以外のマスク層にも適用することができる。

さらに、第2エッチングガスとしては C_5F_8 や C_4F_6 を含むガスに限らず、フロロカーボン、ハイドロフロロカーボン等の他のフッ素含有
10 化合物を含むガスも使用することができる。

(第9の実施形態)

ここでは、上記図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図15のような、エッチング対象である SiO_2 層201と、これを覆う有機反射防止層202と、この有機反射防止層202を覆う開口パターン203
15 aが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層203とを有する被処理体Wに対して、フォトレジスト層203の開口パターンを通して、有機反射防止層202をプラズマエッチングする工程と、次いで SiO_2 層201をプラズマエッチングする工程とを実施する。この実施形態においてもArFフォトレジストおよびF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。有機反射防止層202は、例えば有機系高分子材料で形成されている。

まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開

- 放し、エッチングガス供給源30から、Si含有物質であるSiF₄を含むエッチングガスを供給し処理容器2内の圧力を所定の値とする。SiF₄の代わりに他のSiを含む物質を用いてもよいが、有機反射防止層202のエッチング速度を大きくする観点からSiF₄が好ましい。
- 5 エッチングガスにはSi含有物質の他にCHF₃、HBr、HeまたはH₂を含んでもよく、例えばSiF₄とH₂を用いる。

この状態で第1、第2の高周波電源40、50から高周波電力を供給してエッチングガスをプラズマ化し、フォトレジスト層203の開口パターン203aを通して有機反射防止層202をエッチングする。一方、第1、第2の高周波電源40、50から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック11内の電極12に直流電圧を印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着させる。所定の時間だけエッチングしたら高周波電力やエッチングガスの供給を停止して有機反射防止層202のエッチングを終了する。所定の発行強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基づいてエッチング工程を終了してもよい。

次いで、同一処理容器内または別の処理容器内で、有機反射防止層202のエッチングと同様な手順でフォトレジスト層の開口パターン203aを通してSiO₂層201をプラズマエッチングする。このときのエッチングガスとしては、例えばC₄F₆とO₂とArを使用することができるがこれに限定されるものではない。

このように、フォトレジスト層203の開口パターンを通して有機反射防止膜202をプラズマエッチングする際に、Siを含むガスであるSiF₄ガスを用いるので、エッチング中にフォトレジスト層203の表面にSiを含む薄い硬化層が形成され、フォトレジスト層203の耐プラズマ性を向上させることができる。したがって、有機反射防止層202をエッチングする際に表面荒れや縦筋入りが入ることなく、耐プラ

- ズマ性の低いA r F フォトレジストまたはF 2 フォトレジストからなる
フォトレジスト層203の耐プラズマ性を高く維持することができる。
この場合に、有機反射防止層202のエッティングガスがH₂を含有する
場合には、フォトレジスト層203の表面のC=O結合が化学的により
5 強固なC-C結合またはC=C結合に変換するため、上述のフォトレジ
スト層203表面へのSiを含む薄い硬化層の形成と相まって、耐プラ
ズマ性をより向上させることができる。
- また、このようにして有機反射防止層202をエッティングした後に、
フォトレジスト層203の開口パターン203aを通してエッティング対
10 象層であるSiO₂層201のエッティングを実施するので、有機反射防
止層202をエッティングした際に耐プラズマ性が向上したフォトレジス
ト層203は、エッティング対象であるSiO₂層201のプラズマエッ
チングにおいてもプラズマ耐性が高く維持され、フォトレジスト層の表
面荒れや縦筋入りを生じさせずプラズマエッティングすることができる。
- 15 なお、エッティング対象層は、上記SiO₂に代表されるSi酸化物に
限るものではなく、Si窒化物、Si炭化物等の他のSi化合物、単結
晶Si、多結晶Si、有機材料、有機-無機ハイブリッド材料、金属、
金属化合物等が適用可能である。また、プラズマ処理装置の構成も図1
のものに限るものではない。
- 20 次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。
- ここでは、図15の構造の被処理体を用いて、Siを含む物質を有す
る様々なエッティングガスを用いた有機反射防止層のエッティング（実施例
9-1～9-7）と、Siを含む物質を有しないエッティングガスを用い
た有機反射防止層のエッティング（比較例9-1，9-2）を行った。
- 25 各実施例および比較例での第1の高周波電源、第2の高周波電源の周
波数はそれぞれ60MHz、13.56MHzとした。また、以下の条

件での各実施例および比較例での有機反射防止層のエッティングの後に、後述するエッティング条件の下で SiO₂層のプラズマエッティングを行った。

有機反射防止層のエッティング

5 (実施例 9-1)

処理容器内圧力：0. 67 Pa (5 mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：300 W

第2の高周波電源からの高周波電力：60 W

エッティングガスおよびその流量：

10 SiF₄を0. 08 L/min (80 sccm)

(実施例 9-2)

処理容器内圧力：6. 7 Pa (50 mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：700 W

第2の高周波電源からの高周波電力：100 W

15 エッティングガスおよびその流量：

SiF₄を0. 1 L/min (100 sccm)

(実施例 9-3)

処理容器内圧力：0. 67 Pa (5 mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：300 W

20 第2の高周波電源からの高周波電力：60 W

エッティングガスおよびその流量：

SiF₄を0. 04 L/min (40 sccm)

CHF₃を0. 04 L/min (40 sccm)

(実施例 9-4)

25 処理容器内圧力：0. 67 Pa (5 mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：300 W

第2の高周波電源からの高周波電力：60W

エッティングガスおよびその流量：

SiF₄を0.04L/min (40scm)

HBrを0.04L/min (40scm)

5 (実施例9-5)

処理容器内圧力：0.67Pa (5mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：300W

第2の高周波電源からの高周波電力：60W

エッティングガスおよびその流量：

10 SiF₄を0.04L/min (40scm)

Heを0.04L/min (40scm)

(実施例9-6)

処理容器内圧力：0.67Pa (5mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：300W

15 第2の高周波電源からの高周波電力：60W

エッティングガスおよびその流量：

SiF₄を0.04L/min (40scm)

HBrを0.02L/min (20scm)

Heを0.02L/min (20scm)

20 (実施例9-7)

処理容器内圧力：6.7Pa (50mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：1000W

第2の高周波電源からの高周波電力：100W

エッティングガスおよびその流量：

25 SiF₄を0.03L/min (30scm)

H₂を0.02L/min (20scm)

(比較例 9-1)

処理容器内圧力：0.93 Pa (7 mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：100 W

第2の高周波電源からの高周波電力：250 W

5 エッティングガスおよびその流量：

CF₄を0.072 L/min (72 sccm)

CHF₃を0.026 L/min (26 sccm)

O₂を0.006 L/min (6 sccm)

(比較例 9-2)

10 処理容器内圧力：6.7 Pa (50 mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：1000 W

第2の高周波電源からの高周波電力：100 W

エッティングガスおよびその流量：

CF₄を0.1 L/min (100 sccm)

15 SiO₂層のエッティング

(実施例 9-1、9-3～9-6 および比較例 9-1)

処理容器内圧力：16 Pa (120 mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：550 W

第2の高周波電源からの高周波電力：350 W

20 エッティングガスおよびその流量：

CF₄を0.1 L/min (100 sccm)

CHF₃を0.06 L/min (60 sccm)

(実施例 9-2、9-7 および比較例 9-2)

処理容器内圧力：2.7 Pa (20 mTorr)

25 第1の高周波電源からの高周波電力：1800 W

第2の高周波電源からの高周波電力：1150 W

エッティングガスおよびその流量：

C_4F_6 を0.025L/min (25 sccm)

O_2 を0.026L/min (26 sccm)

Arを0.7L/min (700 sccm)

5 以上のように SiO_2 層201のエッティングを行った後、電子顕微鏡写真で各実施例および比較例の被処理体Wのエッティング箇所の断面形状を観察した。その結果、実施例9-1～9-7ではいずれもArFフォトレジスト層203の表面荒れや縦筋入りはほとんど見られなかつたが、
10 比較例9-1、9-2ではいずれもArFフォトレジスト層203の表面荒れや縦筋入りが見られた。

(第10の実施形態)

ここでは、図16Aに示すような、 SiO_2 膜に代表されるSi酸化物からなるエッティング対象層211とこれを覆うArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるマスク層212とを有する被処理体Wに対し、図1のプラズマ処理装置を用いて、以下に示す一連の工程を実施する。この実施形態においてもArFフォトレジストやF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂、メタクリル酸樹脂等を使用することができる。本実施形態においては、図1の装置におけるシャワーヘッドでもある上部電極板24がSiで構成されている。

まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、処理ガス供給源30から不活性ガス、
25 例えばArを供給し、処理容器2内の圧力を例えば1.33Pa (10mTorr)とする。不活性ガスとしてはKr、Xe等、他

のものを用いてもよい。この状態で、上部電極 21 と下部電極であるサセプタ 5 にそれぞれ高周波電源 40 および 50 から高周波電力を印加し、不活性ガスの少なくとも一部をイオン化して Si からなる上部電極板 24 をスパッタする。一方、上下電極に高周波電力を印加するタイミングの前後に、直流電源 13 を静電チャック 11 内の電極 12 に印加して、被処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着させる。

この際に、上部電極 21 に印加する高周波電力が不活性ガスのイオン化を促すエネルギーである。このようにして Si からなる上部電極板 24 をスパッタすることにより、図 16B に示すように、マスク層 212 の表面に Si 含有層 213 を形成することができる。マスク層 212 の表面に Si 含有層 213 を形成する時間は、短すぎると耐プラズマ性向上の効果が余りなく、長すぎるとマスク層 212 の開口部分のエッチング対象層 211 表面にも Si 含有層が多く形成されてしまいその後のエッチングを阻害してしまうから適当な時間を選択することが好ましい。例えば、上部電極 21 に印加する高周波電力の周波数：60 MHz、電力：2000 W、サセプタ 5 に印加する高周波電力の周波数：2 MHz 電力：100 W の条件を採用することができるが、この条件下では、上記処理の時間は 60～90 秒間の範囲が好ましかった。

また、電力については、上部電極印加電力を 1250 W、サセプタ印加電力を 400 W とした場合(いわゆる V_{PP} を低くした場合)よりも上記条件の方が Si 含有層形成時のマスク層の開口形状の変化を少なくすることができた。 V_{PP} が高過ぎるとマスク層の開口が拡がってしまい、その後のエッチング工程で設計した開口パターンの孔や溝が作成できなくなってしまう。

上述のようなマスク層表面への S i 含有層形成が終わったら、高周波電力の印加を停止する。

この後、処理容器 2 内にエッティングガスを導入し、上部電極 2 1 とサセプタ 5 に高周波電力を印加し、エッティング対象層 2 1 1 5 をエッティングする。例えばエッティング対象層 2 1 1 が S i 酸化物で形成されている場合は、C₄F₆、C₄F₈、C₅F₈の中から選択される少なくとも 1 つを含むガスであることが好ましい。このようなエッティングガスとしては、C₄F₆とO₂とA r の混合ガスが例示される。また、処理容器 2 内の圧力は 2. 6 7 P a(2 0 m 10 T o r r)、上部電極 2 1 とサセプタ 5 に印加する高周波電力はそれぞれ 1 6 0 0 W と 8 0 0 W が例示される。この際の高周波電力の周波数は、とともにスパッタリング時と同じ 6 0 M H z、2 M H z が例示される。高周波電力の印加によりエッティングガスはプラズマ化し、例えば S i 酸化物からなるエッティング対象層 2 1 1 15 をエッティングする。エッティングが終了したらエッティングガスおよび高周波電力の印加を停止する。

上記例示の条件で S i 酸化物からなるエッティング対象層 2 1 1 をエッティングしたところ、マスク層 2 1 2 に対するエッティング対象層 2 1 1 の選択比（エッティング対象層のエッティングレート／マスク層のエッティングレート）は 2 8. 8 であった。マスク層 2 1 2 表面への S i 含有層形成を行っていないときのエッティングでは上記選択比は 8. 2 であった。

このようにしてエッティングを行った後、引き続き S i 含有層 2 1 3 が表面に形成されたマスク層 2 1 2 を除去する工程(アッシン 25 グ工程)を実施する。ここでは S i 含有層 2 1 3 が表面に形成されたマスク層 2 1 2 の除去を多段階で行う場合の例を示す。

第1段階では、処理容器2内にフッ素を含むガス、例えばCF₄を導入し、所定時間上部電極21とサセプタ5に高周波電力を印加し、マスク層212に形成されたSi含有層213をほぼ完全に除去する。Si含有層が残っていると次の第2段階で、マスク層212を除去し終わったときに被処理体の表面にSi含有物が付着していることがあるからである。この際に、処理容器2内の圧力は6.66Pa(50mTorr)、上部電極21とサセプタ5に印加する高周波電力はそれぞれ1600Wと800W、周波数はともにスパッタリング時と同じ60MHz、2MHzが例示される。この条件で例えば90秒間処理することによりSi含有層213をほぼ完全に除去することができる。

また、この際のガスとして、CF₄にO₂とArを添加したガスを用いた場合には、ArFフォトレジストからなるマスク層212にダメージを与えてしまった。したがって、CF₄単独のガスを使用するか、CF₄にO₂やAr等を添加する場合には少量であることが好ましい。

フッ素化合物を含有するガスとしては、CF₄以外のガスを用いてもよいが、Si含有層213の下地のArFフォトレジスト等からなるマスク層212へのダメージを少なくする観点からCF₄を用いることが好ましい。

第2段階では、所定の処理ガスを導入し、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電力印加して、Si含有層213が大部分除去された後のマスク層212自体を除去する。このとき、処理ガスとしては、フッ素化合物を含まないガス、例えばO₂ガス単独、またはO₂とN₂やArとを含む混合ガス、またはO₂とN₂とH₂との混合ガス等を用いることが好ましい。

この第2段階の処理を実際に行った。この場合に、圧力、高周波電力、高周波電源の周波数等は上記第1段階における例から変更せずに、処理ガスのみを変更させてアッシングを行った。ここではO₂を使用した。マスク層212を除去した被処理体を観察すると、孔や溝の開口形状及び断面形状はほぼ設計したとおりであった。また、Si含有物の被処理体への付着も起こらなかった。

本実施形態では、以上のように平行平板型電極に高周波電力を印加した際のエネルギーにより不活性ガスをイオン化し、これによりSiからなる上部電極板24をスパッタしてマスク層212の表面に付着しSi含有層を形成するので、マスク層自体のときに比べて耐プラズマ性をかなり向上させることができる。特に、マスク層212として耐プラズマ性が低いArFフォトレジストまたはF2フォトレジストを用いた場合には、その耐プラズマ性向上効果は著しい。

また、エッチング対象層をエッチングした後のアッシングにおいて、Si含有層213の除去とマスク層212自体の除去に分けて多段階に除去するので、Si含有層213とマスク層が形成されている場合でもそれぞれの層の性質に適した除去をすることができる。もちろん一度にSi含有層213とマスク層212を除去することも可能である。いずれを採用するかは、多段階での除去と一度での除去との総合的な利点及び欠点を比較して決定すればよい。

なお、スパッタリングによりマスク層にSi含有層を形成する際のターゲットとしては、上記例示の上部電極板に限らず、処理容器内に配置された、表面の少なくとも一部がSiである部材であれば、フォーカスリング等の他の部材であってもよいし、新た

にターゲットとして Si 部材を配置してもよい。また、デバイス加工していない他の Si ウエハ自体(ペアウエハ)を処理容器内に入れてターゲットとして使用することができる。また、ターゲットとして用いる Si としては単結晶 Si がスパッタリングを行うのに都合がよい。

さらに、上記例ではスパッタリングをプラズマエッチングを行うための平行平板型装置を利用して高周波エネルギーを用いて行ったが、これに限らず、少なくとも不活性ガスの一部がイオン化するエネルギーを与えられるものを採用することができる。例えばエネルギーとしては高周波エネルギーに限らずマイクロ波エネルギー等を使用することができる。また、高周波エネルギーを用いる場合でも、上記平行平板とは異なり、アンテナン高周波電力を印加して誘導電磁界を形成する方式を用いることもできる。

さらにまた、マスク層 212 の表面に Si 含有層 213 を形成する方法はスパッタリングに限らない。例えば、マスク層 212 の表面に CVD で Si 含有層 213 を形成してもよい。CVD で Si 含有層 213 を形成する場合には、原料となるガスとしては有機シラン系ガスや無機シラン系ガスを使用することができるが、無機シラン系ガスのほうが好ましい。この場合の CVD は、これらのガスを用いて常法に従って実施することができる。

マスク層 212 の表面に Si 含有層 213 を形成する方法として、エッチングガスに SiF₄ 等の Si 化合物を加える方法を採用することもできる。これにより、ArF フォトレジストまたは F₂ フォトレジストからなるマスク層 212 の体プラズマ性向上とエッティング対象層 211 のエッティングを同時にを行うことができる。

なお、本実施形態において、エッティング対象層としては、上記

S i 酸化物に限るものではなく、例えば S i C、S i N、有機低誘電体、S i O F、金属、金属化合物等、種々の材料のものを適用可能である。ただし、マスク層の表面に形成された層は S i を主成分とするため、エッチング対象層が S i である被処理体には
5 適用が困難である。マスク層表面とエッチング対象層が同じ材質だとエッチングレートがほぼ同じになるからである。また、マスク層としては、A r F フォトレジストや F 2 フォトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジスト材料に限らず、他の有機フォトレジスト層でもよく、さらには、フォトレジストに限らず他のマスク層であ
10 ってもよい。

請求の範囲

1. 表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、
前記被処理体に対して、H₂のプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程と
を有するプラズマ処理方法。
2. 請求項1の方法において、前記有機層はマスク層であるプラズマ処理方法。
3. 請求項2の方法において、前記マスク層はフォトレジスト層であるプラズマ処理方法。
4. 請求項3の方法において、前記フォトレジスト層はArFフォトレジストまたはF2フォトレジストで構成されているプラズマ処理方法。
5. 表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、
前記被処理体に対して、H₂と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程と
を有するプラズマ処理方法。
6. 請求項5の方法において、前記有機層はマスク層であるプラズマ処理方法。
7. 請求項6の方法において、前記マスク層はフォトレジスト層であるプラズマ処理方法。
8. 請求項7の方法において、前記フォトレジスト層はArFフォトレジストまたはF2フォトレジストで構成されているプラズマ処理方法。
9. 請求項5の方法において、前記処理ガスはN₂を含むプラズマ処理方法。
- 25 10. 表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、
前記被処理体に対して、H₂を有する物質と不活性ガスとを含む処理ガス

スのプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程と
を有するプラズマ処理方法。

11. 請求項10の方法において、前記有機層はマスク層であるプラ
ズマ処理方法。

5 12. 請求項11の方法において、前記マスク層はフォトレジスト層
であるプラズマ処理方法。

13. 請求項10の方法において、前記Hを有する物質はNH₃であ
るプラズマ処理方法。

14. 請求項10の方法において、前記処理ガスはN₂を含むプラズ
10 マ処理方法。

15. 表面にArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからな
るフォトレジスト層を有する被処理体を準備する工程と、

前記被処理体に対して、Hを有する物質を含む処理ガスのプラズマを
照射して前記フォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させる工程と
15 を有するプラズマ処理方法。

16. 請求項15の方法において、前記Hを有する物質はH₂である
プラズマ処理方法。

17. 請求項15の方法において、前記Hを有する物質はNH₃であ
るプラズマ処理方法。

20 18. 請求項15の方法において、前記処理ガスはN₂を含むプラズ
マ処理方法。

19. 請求項15の方法において、前記プラズマを照射する工程
は、圧力が13.3Pa(100mTorr)以下の雰囲気で実施
されるプラズマ処理方法。

25 20. 請求項19の方法において、前記プラズマを照射する工程は、
圧力が1.1~4.0Pa(8~30mTorr)の雰囲気で実施さ

れるプラズマ処理方法。

21. 請求項19の方法において、前記被処理体は、前記フォトレジスト層の下にエッチング対象層を有し、前記フォトレジストは開口パターンを有し、前記プラズマ照射の後、前記フォトレジスト層の前記開口パターンを介して前記エッチング対象層をプラズマエッチングする工程を有するプラズマ処理方法。
5

22. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う、開口パターンが形成された有機層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

10 前記処理容器内でH₂を有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記有機層にそのプラズマを照射する工程と、

前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする工程と、
を有するプラズマ処理方法。

15 23. 請求項22の方法において、前記H₂を有する物質はH₂であるプラズマ処理方法。

24. 請求項22の方法において、前記H₂を有する物質はNH₃であるプラズマ処理方法。

25. 請求項22の方法において、前記処理ガスはN₂を含むプラズマ処理方法。
20

26. 請求項22の方法において、前記有機層はマスク層であるプラズマ処理方法。

27. 請求項26の方法において、前記マスク層はフォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

28. 請求項27の方法において、前記フォトレジスト層はArF
25 フォトレジストまたはF₂フォトレジストで構成されるプラズマ処理方法。

29. 請求項 22 の方法において、前記処理ガスと前記エッティングガスは、同じガスであるプラズマ処理方法。

30. 請求項 22 の方法において、前記エッティングガスは、前記処理ガスに別のガスを添加したガスであるプラズマ処理方法。

5 31. 請求項 22 の方法において、前記エッティング対象部は SiO₂層であるプラズマ処理方法。

32. 請求項 31 の方法において、前記エッティングガスは C₅F₈を含むガスであるプラズマ処理方法。

10 33. 請求項 22 の方法において、前記プラズマを照射する工程は、圧力が 13.3 Pa (100 mTorr) 以下の雰囲気で実施されるプラズマ処理方法。

34. 請求項 33 の方法において、前記プラズマを照射する工程は、圧力が 1.1 ~ 4.0 Pa (8 ~ 30 mTorr) の雰囲気で実施されるプラズマ処理方法。

15 35. 表面に ArF フォトレジストまたは F2 フォトレジストからなるフォトレジスト層を有する被処理体を準備する工程と、

前記被処理体に対して、N を有する物質を含む処理ガスのプラズマを照射して前記フォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法。

20 36. 請求項 35 の方法において、前記 N を有する物質は N₂であるプラズマ処理方法。

37. 請求項 35 の方法において、前記 N を有する物質は NH₃であるプラズマ処理方法。

25 38. 請求項 35 の方法において、前記処理ガスは H を有する物質を含むプラズマ処理方法。

39. 請求項 38 の方法において、前記 H を有する物質は、H₂、C

H F₃、C H₂ F₂、C H₃ Fの中から選択される1以上であるプラズマ処理方法。

40. エッティング対象部と、このエッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う、開口パターンが形成されたA r FフォトレジストまたはF 2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器に処理ガスを導入する工程と、

前記処理ガスをプラズマ化する工程と、

- そのプラズマを前記被処理体に作用させて、前記フォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させるとともに、前記開口パターンを通して前記反射防止層をエッティングする工程と
を有するプラズマ処理方法。

41. 請求項40の方法において、前記処理ガスはH₂を含むプラズマ処理方法。

42. 請求項41の方法において、前記被処理体は、前記処理容器の中に配置されたサセプタに載置され、前記プラズマを前記被処理体に作用させる工程は、前記サセプタに、100MHz以上の周波数の高周波電力と、3MHz以上の周波数の高周波電力とを供給するプラズマ処理方法。

43. 請求項42の方法において、前記3MHz以上の周波数の高周波電力は100W以下であるプラズマ処理方法。

44. 請求項41の方法において、前記処理ガスはH₂からなるプラズマ処理方法。

45. 処理容器の中に、エッティング対象層と、このエッティング対象層を覆う反射防止層と、この反射防止膜層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を配置する工程と、

前記処理容器内に H_2 を含む処理ガスを導入する工程と、
前記処理ガスをプラズマ化する工程と、
前記プラズマにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記
反射防止層を前記マスク層に対して選択的にエッチングする工程と
5 を有するプラズマ処理方法。

46. 請求項 45 の方法において、前記被処理体は、前記処理容
器の中に配置されたサセプタに載置され、前記エッチング工程は、
前記サセプタに、 100 MHz 以上の周波数の高周波電力と、 3 M
Hz 以上の周波数の高周波電力とを重畠させて印加するプラズマ処
10 理方法。

47. 請求項 46 の方法において、前記 3 MHz 以上の周波数の
高周波電力は 100 W 以下であるプラズマ処理方法。

48. 請求項 45 の方法において、前記マスク層は、 ArF フォ
トレジスト層または F2 フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

15 49. 請求項 45 の方法において、前記処理ガスは H_2 からなる
プラズマ処理方法。

50. 請求項 49 の方法において、前記反射防止層をエッチング
する工程の後、 CF_4 と H_2 をプラズマ化し、前記マスク層の開口パタ
ーンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする工程と、
20 その途中までエッチングする工程の後、エッチングガスをプラズマ化し、
前記エッチング対象層の残部をエッチングする工程とをさらに有するプ
ラズマ処理方法。

51. 請求項 50 の方法において、前記マスク層は、 ArF フォ
トレジスト層または F2 フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

25 52. 請求項 50 の方法において、前記マスク層はメタクリル酸樹脂
からなるプラズマ処理方法。

53. 請求項50の方法において、前記エッチングガスはC₂F₄とH₂の混合ガスとは別のガスであるプラズマ処理方法。

54. 請求項50の方法において、前記エッチング対象層はSiO₂層であり、前記エッチングガスはC₂F₈とO₂とを含むガスであるプラズマ処理方法。

55. エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う開口パターンが形成された、ArFフォトレジストまたはF2フォトレジストで構成されたマスク層とを有する被処理体を載置台に載置する工程と、

C₂F₄とH₂をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする初期エッチング工程と、この初期エッチング工程の後、フロロカーボンを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記エッチング対象層をエッチングする主エッチング工程と
を有するプラズマ処理方法。

56. 請求項55の方法において、前記エッチング対象層はSiO₂層であるプラズマ処理方法。

57. エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたアクリル酸樹脂からなるマスク層とを有する被処理体を載置台に載置する工程と、

C₂F₄をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、

C₂F₄とH₂をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする第2エッチング工程と、この第2エッチング工程の後、フロロカーボンを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記エッチング対象層をエッチングする第3エッチング工程と

を有するプラズマ処理方法。

58. 請求項 57 の方法において、前記エッチング対象層は SiO₂層であるプラズマ処理方法。

59. 処理容器の中に配置されたサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口が形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、

前記処理容器内に H₂ を含む処理ガスを導入する工程と、

前記サセプタに、 100 MHz 以上の周波数の高周波電力と、 3 MHz 以上の周波数の高周波電力と供給する工程と、

10 前記処理容器内の圧力を 13.3 Pa (100 mTorr) 以下にする工程と

を有するプラズマ処理方法。

60. 請求項 59 の方法において、前記 3 MHz 以上の周波数の高周波電力は 100 W 以下であるプラズマ処理方法。

15 61. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う開口パターンが形成された、 ArF フォトレジストまたは F2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内で N を有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記フォトレジスト層に照射する工程と、

前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする工程と
を有するプラズマ処理方法。

62. 請求項 61 の方法において、前記 N を有する物質は N₂ である
25 プラズマ処理方法。

63. 請求項 62 の方法において、前記処理ガスは H₂ を含むプラズ

マ処理方法。

64. 請求項62の方法において、前記処理ガスは、 CHF_3 、 $\text{C}\text{H}_2\text{F}_2$ 、 CH_3F からなる群から選択された1種以上を含むプラズマ処理方法。

5 65. 請求項61の方法において、前記Nを有する物質は NH_3 であるプラズマ処理方法。

66. エッティング対象部と、このエッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、
10 前記処理容器内でNを有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記反射防止層をエッティングする第1エッティング工程と、

前記処理容器内でエッティングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッティング対象部をエッティングする第2エッティング工程とを有するプラズマ処理方法。

15 67. 請求項66の方法において、前記Nを有する物質は N_2 であるプラズマ処理方法。

68. 請求項67の方法において、前記処理ガスは H_2 を含むプラズマ処理方法。
20

69. 請求項68の方法において、前記第1エッティング工程は、前記処理容器内の圧力を107~160Pa(800~1200mTorr)にして実施されるプラズマ処理方法。

70. 請求項69の方法において、前記エッティング対象層はSiO₂層であり、前記エッティングガスは C_5F_8 を含むプラズマ処理方法。
25

71. 請求項70において、前記 C_5F_8 は、1, 1, 1, 4, 4,

5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンチンであるプラズマ処理方法。

72. 請求項67の方法において、前記処理ガスは、CHF₃、CH₂F₂、CH₃Fからなる群から選択された1種以上を含むプラズマ処理方法。

5 73. 請求項66の方法において、前記Nを有する物質はNH₃であるプラズマ処理方法。

74. 請求項66の方法において、前記エッチング対象層はSiO₂層であり、前記エッチングガスはC₄F₆を含むプラズマ処理方法。

10 75. 請求項66の方法において、前記エッチング対象層はSiO₂層であり、前記エッチングガスはC₅F₈を含むプラズマ処理方法。

76. 請求項75の方法において、前記C₅F₈は直鎖C₅F₈であるプラズマ処理方法。

15 77. 請求項76の方法において、前記直鎖C₅F₈は、1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンチンであるプラズマ処理方法。

78. 請求項75の方法において、前記処理ガスはN₂とH₂とを含み、前記第1エッチング工程は、前記処理容器内の圧力を107～160Pa(800～1200mTorr)にして実施されるプラズマ処理方法。

20 79. エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う開口パタンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、Siを含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内にH₂、N₂およびHeからなる群から選択された少なくとも1種の処理ガスを導入する工程と、

25 前記処理ガスをプラズマ化して、前記有機マスク層をプラズマ処理する工程と

を有するプラズマ処理方法。

80. 請求項79の方法において、前記プラズマ処理工程の後、前記エッチング対象層のエッチングを行う工程をさらに有するプラズマ処理方法。

5 81. 請求項79の方法において、前記有機マスク層は、有機フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

82. 請求項81の方法において、前記有機フォトレジスト層は、ArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるプラズマ処理方法。

10 83. 請求項79の方法において、前記Siを含む物質は単結晶Siからなるプラズマ処理方法。

84. 請求項79の方法において、前記Siを含む物質はSiCからなるプラズマ処理方法。

15 85. 請求項79の方法において、前記Siを含む物質の露出部を有する構成部材は、前記処理容器内に設けられた被処理体の対向電極であるプラズマ処理方法。

86. エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う有機膜と、前記有機膜を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、Siを含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内にエッチングガスを導入する工程と、

前記エッチングガスをプラズマ化し、前記有機マスク層の開口パターンを通して前記有機膜をエッチングする工程と、

前記処理容器内にH₂、N₂およびHeからなる群から選択された少なくとも1種の処理ガスを導入する工程と、

前記処理ガスをプラズマ化して前記有機マスク層をプラズマ処理

する工程と
を有するプラズマ処理方法。

87. 請求項86の方法において、前記エッチングガスはC F₄を含むプラズマ処理方法。

5 88. 請求項86の方法において、前記プラズマ処理工程の後、前記エッチング対象層のエッチングを行う工程をさらに有するプラズマ処理方法。

89. 請求項86の方法において、前記有機膜は有機反射防止膜であるプラズマ処理方法。

10 90. 請求項86の方法において、前記有機マスク層は、有機フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

91. 請求項90の方法において、前記有機フォトレジスト層は、A r F フォトレジストまたはF 2 フォトレジストからなるプラズマ処理方法。

15 92. 請求項86の方法において、前記S i を含む物質は単結晶S i からなるプラズマ処理方法。

93. 請求項86の方法において、前記S i を含む物質はS i C からなるプラズマ処理方法。

94. 請求項86の方法において、前記S i を含む物質の露出部を有する構成部材は、前記処理容器内に設けられた被処理体の対向電極であるプラズマ処理方法。

95. エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う有機膜と、前記有機膜を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、S i を含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内にH₂を導入する工程と、

導入されたH₂をプラズマ化し、前記有機マスク層の開口パターンを通して前記有機膜をエッチングする工程と
を有するプラズマ処理方法。

9 6. 請求項 9 5において、前記有機膜をエッチングする工程の
5 後、前記エッチング対象層のエッチングを行う工程をさらに有する
プラズマ処理方法。

9 7. 請求項 9 5 の方法において、前記有機膜は有機反射防止膜
であるプラズマ処理方法。

9 8. 請求項 9 5 の方法において、前記有機マスク層は、有機フ
10 オトレジスト層であるプラズマ処理方法。

9 9. 請求項 9 8 の方法において、前記有機フォトレジスト層は、
A r F フォトレジストまたはF 2 フォトレジストからなるプラズマ
処理方法。

1 0 0. 請求項 9 5 の方法において、前記S i を含む物質は単結
15 晶S i からなるプラズマ処理方法。

1 0 1. 請求項 9 5 の方法において、前記S i を含む物質はS i
C からなるプラズマ処理方法。

1 0 2. 請求項 9 5 の方法において、前記S i を含む物質の露出
部を有する構成部材は、前記処理容器内に設けられた被処理体の対
20 向電極であるプラズマ処理方法。

1 0 3. エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う開口パ
ターンが形成されたA r F フォトレジストまたはF 2 フォトレジストか
らなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工
程と、

25 前記被処理体を収容した処理容器内にC₂F₄を含む処理ガスを導入
する工程と、

前記処理ガスをプラズマ化する工程と、

前記処理ガスのプラズマにより、前記被処理体中のエッティング対象層を、前記フォトレジスト層の開口パターンを通してエッティングする工程と

- 5 を有するプラズマ処理方法。

104. 請求項103の方法において、前記エッティング対象層は炭素含有層であるプラズマ処理方法。

105. 請求項103の方法において、前記エッティング対象層は有機層であるプラズマ処理方法。

- 10 106. エッティング対象層と、このエッティング対象層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記被処理体を収容した処理容器内に C_2F_4 と O_2 と含む処理ガスを導入する工程と、

- 15 前記処理ガスをプラズマ化する工程と、

前記処理ガスのプラズマにより、前記被処理体中のエッティング対象層を、前記マスク層の開口パターンを通してエッティングする工程とを有するプラズマ処理方法。

- 10 107. 請求項106の方法において、前記マスク層は、フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

108. 請求項107の方法において、前記エッティング対象層は、反射防止層であるプラズマ処理方法。

- 10 109. 請求項107の方法において、前記フォトレジスト層は、ArF フォトレジストまたはF2 フォトレジストからなるプラズマ処理方法。

110. 請求項106の方法において、前記エッティング対象層は、

炭素含有層であるプラズマ処理方法。

111. 請求項106の方法において、前記エッティング対象層は、有機層であるプラズマ処理方法。

112. エッティング対象部と、このエッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内でCとFとを有する物質とHを有する物質とを含むエッティングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッティングする工程と、

前記エッティング対象部をエッティングする工程と
を有するプラズマ処理方法。

113. 請求項112の方法において、前記Hを有する物質はハイドロカーボンであるプラズマ処理方法。

114. 請求項113の方法において、前記ハイドロカーボンはCH₄であるプラズマ処理方法。

115. 請求項112の方法において、前記Hを有する物質はH₂であるプラズマ処理方法。

116. 請求項112の方法において、前記Hを有する物質はハイドロフルオロカーボンであるプラズマ処理方法。

117. 請求項116の方法において、前記ハイドロフルオロカーボンはFの原子数に対するHの原子数の比が3以上であるプラズマ処理方法。

118. 請求項117の方法において、前記ハイドロフルオロカーボンはCH₃Fであるプラズマ処理方法。

119. 請求項118の方法において、前記エッティングガス中の前記

CとFとを有する物質の流量に対する前記CH₃Fの流量の比は0.04～0.07であるプラズマ処理方法。

120. 請求項112の方法において、前記CとFとを有する物質はCF₄であるプラズマ処理方法。

5 121. エッティング対象部と、このエッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内でCとFとを有する物質とハイドロカーボンとを含むエッティングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッティングする工程と、

10 前記エッティング対象部をエッティングする工程と
を有するプラズマ処理方法。

122. 請求項121の方法において、前記ハイドロカーボンはCH₄であるプラズマ処理方法。

15 123. 請求項121の方法において、前記CとFとを有する物質はCF₄であるプラズマ処理方法。

124. 請求項121の方法において、前記マスク層は、ArFフォトレジスト層またはF2フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

20 125. エッティング対象部と、このエッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内でCとFとを有する物質とCとHとFとを有しFの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質とを含むエッティングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッティングする工程と、

前記エッティング対象部をエッティングする工程と

を有するプラズマ処理方法。

126. 請求項125の方法において、前記CとHとFとを有しFの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質はCH₃Fであるプラズマ処理方法。

5 127. 請求項125の方法において、前記CとFとを有する物質はCF₄であるプラズマ処理方法。

128. 請求項127の方法において、前記エッチングガス中のCとFとを有する物質の流量に対する前記CH₃Fの流量の比は0.04～0.07であるプラズマ処理方法。

10 129. 請求項125の方法において、前記マスク層は、ArFフォトレジスト層またはF2フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

130. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う開口パターンが形成された、ArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

15 前記処理容器内でCとFとを有する物質とCOとを含む処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマを前記フォトレジスト層に照射する工程と、前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッチング対象部をエッチングする工程と

20 を有するプラズマ処理方法。

131. 請求項130の方法において、前記CとFとを有する物質はCF₄であるプラズマ処理方法。

132. 請求項130の方法において、前記処理ガスと前記エッチングガスは同じガスであるプラズマ処理方法。

133. 請求項132の方法において、前記エッチング対象部は反射

防止層であるプラズマ処理方法。

134. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成された、ArFフォトレジストまたはF2フォトトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、
5 前記処理容器内でCとFとを有する物質とCOとを含む第1エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、

- 前記処理容器内で第2エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマ
10 により前記開口パターンを介して前記エッチング対象部をエッチングする第2エッチング工程と
を有するプラズマ処理方法。

135. 請求項134の方法において、前記CとFとを有する物質は
CF₄であるプラズマ処理方法。
15 136. 請求項134の方法において、前記エッチング対象部はSiO₂層であり、前記第2エッチングガスはC₅F₈を含むプラズマ処理方法。

137. 請求項134の方法において、前記エッチング対象部は
SiO₂層であり、前記第2エッチングガスはC₄F₆を含むプラズマ処
20 理方法。

138. エッチング対象部と、エッティング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、
前記処理容器内でCF₄とCOとを含む第1エッチングガスをプラズ
25 マ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする第1エッティング工程と、

前記処理容器内で第2エッティングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッティング対象部をエッティングする第2エッティング工程と
を有するプラズマ処理方法。

5 139. 請求項138の方法において、前記エッティング対象部は
SiO₂層であり、前記第2エッティングガスはC₄F₆を含むプラズマ処理方法。

140. 請求項139の方法において、前記エッティング対象部はSiO₂層であり、前記第2エッティングガスはC₅F₈を含むプラズマ処理
10 方法。

141. エッティング対象層と、このエッティング対象層を覆う有機反射防止層と、この有機反射防止層を覆う開口パターンが形成されたAr
FフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

15 この処理容器内にSiを含む物質を有するエッティングガスを導入する工程と、

このエッティングガスをプラズマ化し、前記フォトレジスト層の開口パ
ターンを通して有機反射防止層をエッティングする工程と
を有するプラズマ処理方法。

20 142. 請求項141の方法において、前記Siを含む物質は、Si
F₄であるプラズマ処理方法。

143. 請求項142の方法において、前記エッティングガスは、CH
F₃を含有するプラズマ処理方法。

25 144. 請求項142の方法において、前記エッティングガスは、HB
rを含有するプラズマ処理方法。

145. 請求項142の方法において、前記エッティングガスは、He

を含有するプラズマ処理方法。

146. 請求項142の方法において、前記エッチングガスは、H₂を含有するプラズマ処理方法。

147. 請求項141の方法において、前記有機反射防止層をエッ5チングする工程の後に、さらに、前記ArFフォトレジスト層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をプラズマエッチングする工程を有するプラズマ処理方法。

148. 処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口が形成されたマスク層とを有する被処理体を10載置する工程と、

前記処理容器内に前記被処理体と表面の少なくとも一部がSiである部材とが存在する下で前記処理容器の中に不活性ガスを入れる工程と、

前記不活性ガスの少なくとも一部をイオン化する高周波エネルギーを前記処理容器の中に与える工程と、

15 前記処理容器の中にエッチングガスを導入する工程と、

そのエッチングガスをプラズマ化する工程と、

前記エッチングガスのプラズマにより、前記処理容器の中で前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程と

20 を有するプラズマ処理方法。

149. 請求項148の方法において、前記マスク層は、ArFフォトレジスト層またはF2フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

150. 請求項148の方法において、前記表面の少なくとも一部がSiである部材は、前記被処理体の周りにあるフォーカスリングである25 プラズマ処理方法。

151. 請求項148の方法において、前記表面の少なくとも一部が

S i である部材は、前記エッチングガスを前記処理容器内に導入するシャワー ヘッドであるプラズマ処理方法。

152. 請求項 148 の方法において、前記エッチング対象層は S i 酸化物であり、前記エッチングガスは、C₄F₆、C₄F₈ および C₅F₈ からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含むプラズマ処理方法。
5

153. 請求項 148 の方法において、前記エッチング工程の後に、マスク層を多段階でプラズマ除去する工程をさらに有するプラズマ処理方法。

154. 請求項 153 の方法において、前記マスク層を多段階でプラズマ除去する工程は、フッ素化合物を含むガスのプラズマでマスク層の一部を除去する第 1 除去工程と、フッ素化合物を含まないガスのプラズマで第 1 除去工程で残されたマスク層の少なくとも一部を除去する第 2 除去工程を有するプラズマ処理方法。
10

155. 請求項 154 の方法において、前記マスク層は ArF フォト レジスト層であり、前記第 1 除去工程で用いるガスは C F₄ であるプラズマ処理方法
15

156. 請求項 148 の方法において、前記エネルギーを前記処理容器内に導入する工程は、前記処理容器の外に設けられたアンテナに高周波電力を印加することを含むプラズマ処理方法。

20 157. 請求項 148 の方法において、前記エネルギーを前記処理容器内に導入する工程は、前記処理容器内に設けられた前記サセプタの対向電極に高周波電力を印加することを含むプラズマ処理方法。

158. 処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とのエッチング対象層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、
25

前記処理容器内で前記マスク層表面に S i 含有層を形成する工程と、

前記処理容器内にエッティングガスを導入する工程と、
前記エッティングガスをプラズマ化する工程と、
前記処理容器の中で、前記エッティングガスのプラズマにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッティング対象層をエッティングする

5 工程と

を有するプラズマ処理方法。

159. 請求項158の方法において、前記プラズマエッティングする工程の後に、マスク層を多段階でプラズマ除去する工程をさらに有するプラズマ処理方法。

160. 請求項159の方法において、前記マスク層を多段階でプラズマ除去する工程は、フッ素化合物を含むガスのプラズマでマスク層の一部を除去する第1除去工程と、フッ素化合物を含まないガスのプラズマで第1除去工程で残されたマスク層の少なくとも一部を除去する第2除去工程を有する。

161. 請求項160の方法において、前記マスク層はArFフォトレジスト層またはF2フォトレジスト層であり、前記第1除去工程で用いるガスはCF₄であるプラズマ処理方法。

162. 請求項158の方法において、前記マスク層はArFフォトレジスト層またはF2フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

163. 請求項158の方法において、前記エッティング対象層はSi酸化物であり、前記エッティングガスはC₄F₆、C₄F₈、C₅F₈の中から選ばれる少なくとも1つを含むプラズマ処理方法。

164. 請求項158の方法において、前記Si含有層を形成する工程は、PVD法により実施されるプラズマ処理方法。

165. 請求項158の方法において、前記Si含有層を形成する工程は、CVD法により実施されるプラズマ処理方法。

166. 表面の少なくとも一部がSiである部材と、第1電極と、この第1電極と対向位置にある第2電極とが内部に設けられた処理容器を準備する工程と、

前記処理容器内の前記第1電極に、エッチング対象層とのエッチング対象層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、

- 前記処理容器内に不活性ガスを導入する工程と、
前記第1電極に高周波電力を印加する工程と、
前記第2電極に高周波電力を印加する工程と、
10 前記処理容器の中にエッチングガスを導入する工程と、

前記処理容器の中で、前記高周波電力によりプラズマ化されたエッチングガスにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程と
を有するプラズマ処理方法。

15 167. 請求項166の方法において、前記表面の少なくとも一部がSiである部材は、前記第2電極の電極板であるプラズマ処理方法。

168. 請求項166の方法において、前記プラズマエッチングする工程の後に、マスク層を多段階でプラズマ除去する工程をさらに有するプラズマ処理方法。

20 169. 処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とのエッチング対象層を覆い開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を載置する工程と、

前記処理容器の中にSi化合物を含むエッチングガスを導入する工程
25 と、

前記エッチングガスをプラズマ化する工程と、

前記処理容器の中で、前記エッチングガスのプラズマにより、前記フ
オトレジスト層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチ
ングする工程と
を有するプラズマ処理方法。

5 170. 請求項169の方法において、前記Si化合物は、 SiF_4
であるプラズマ処理方法。

1 / 13

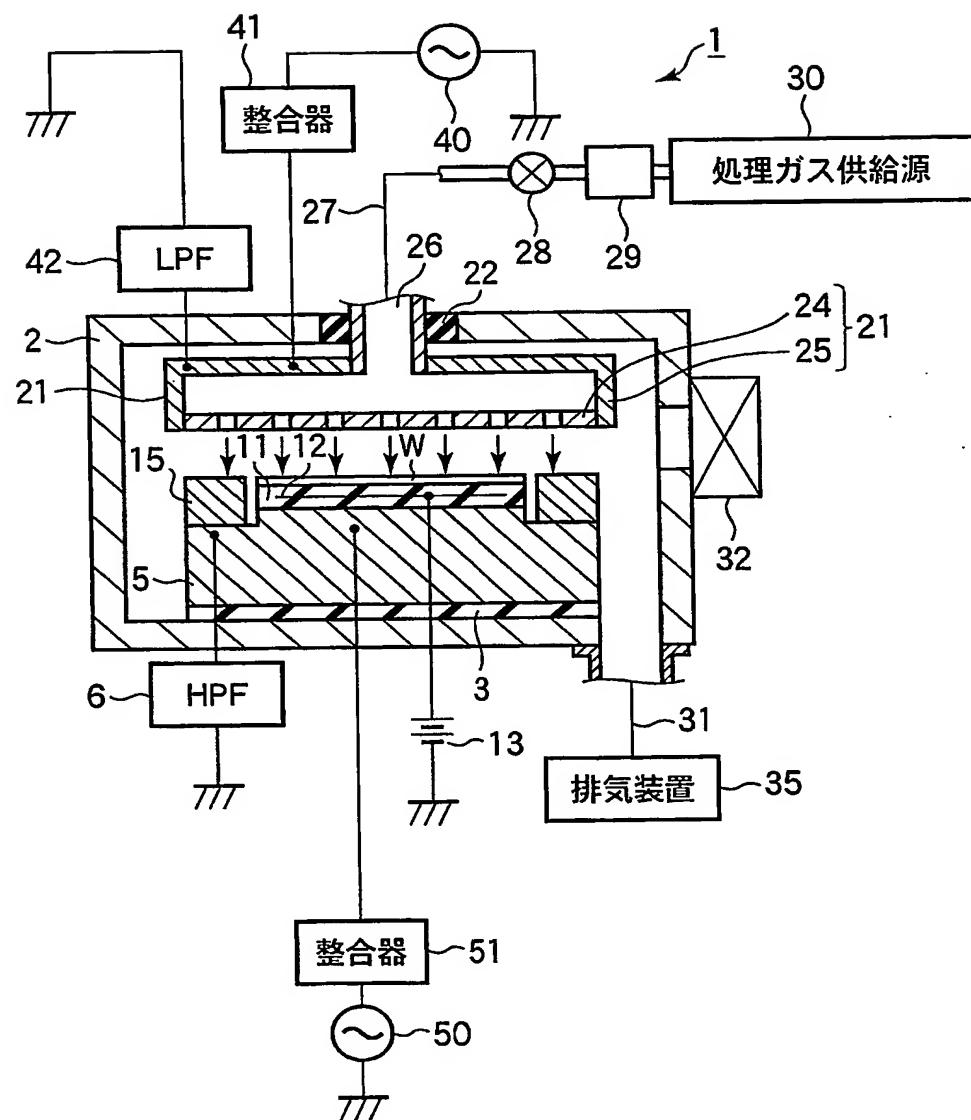


FIG.1

2/13

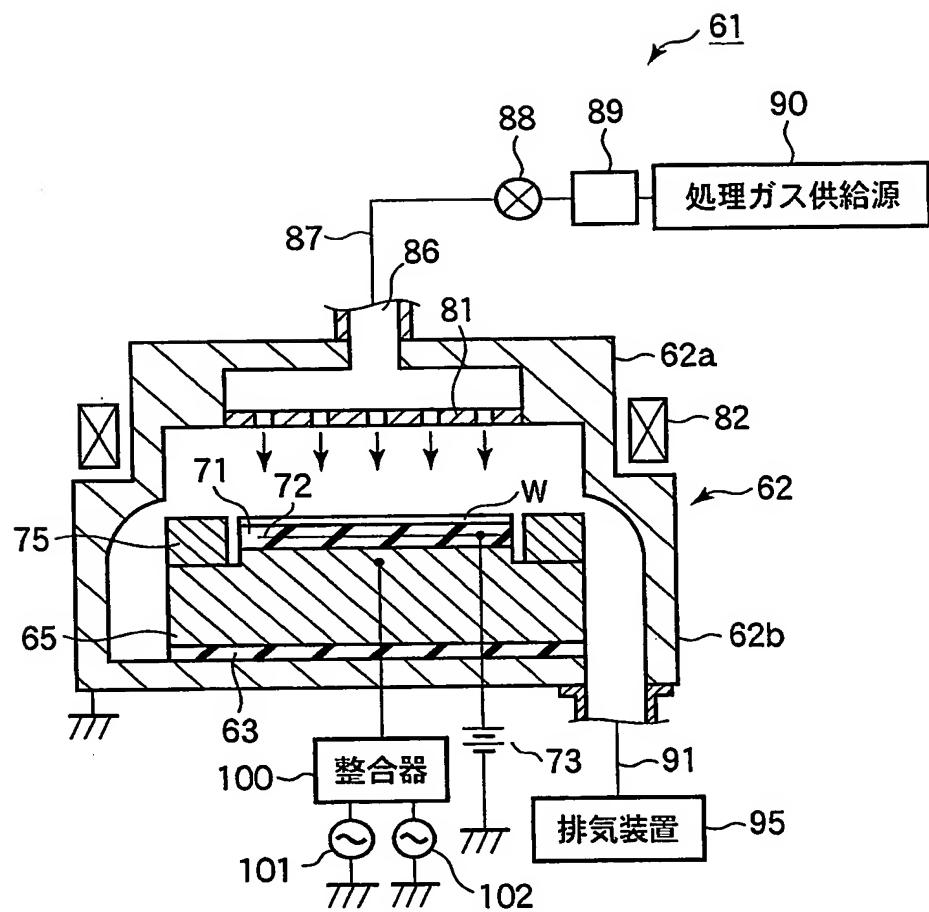


FIG.2

3/13

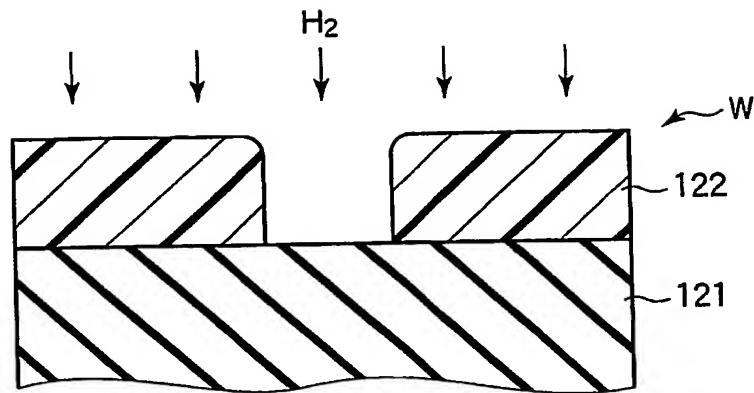


FIG.3

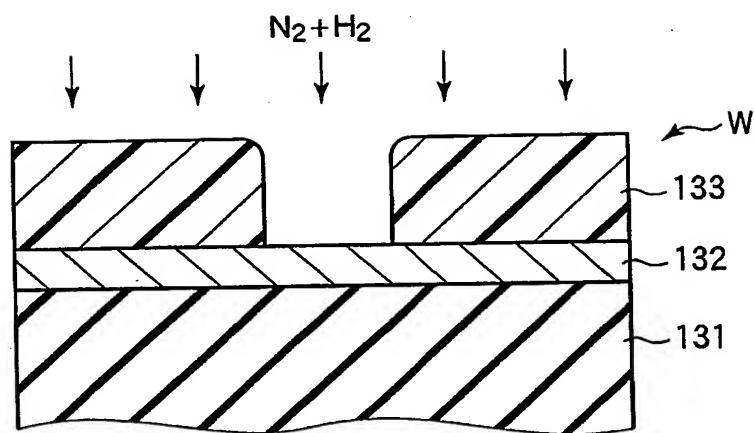


FIG.4A

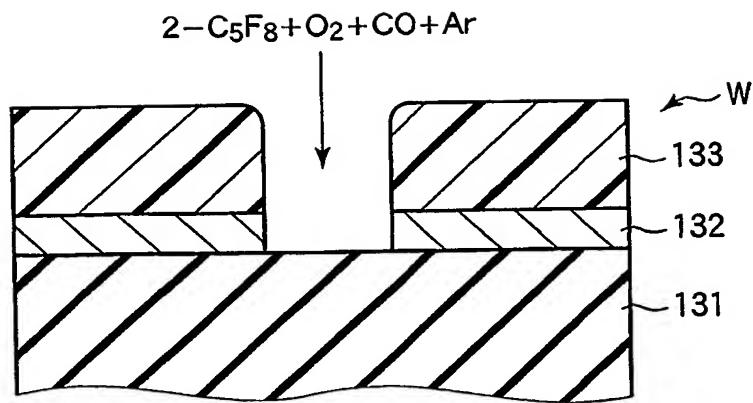


FIG.4B

4/13

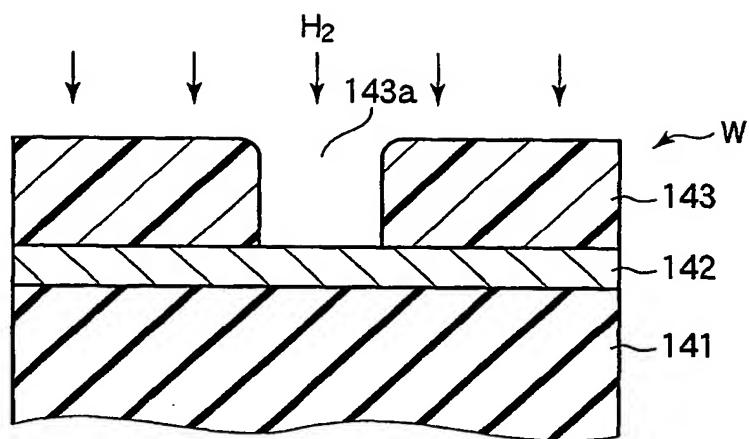


FIG.5A

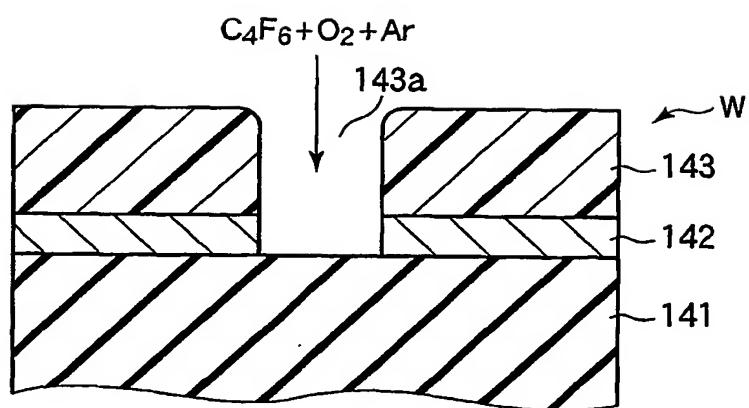


FIG.5B

5/13

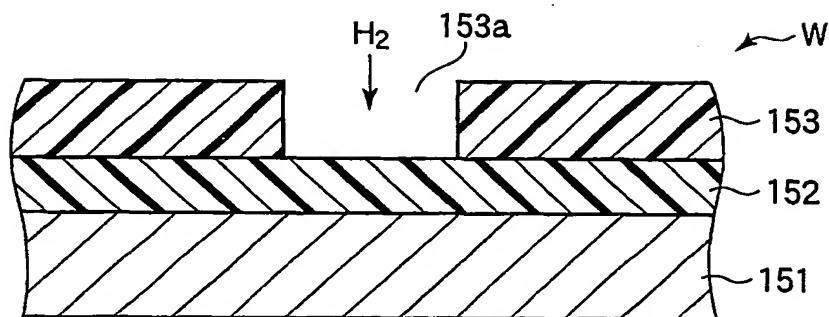


FIG.6A

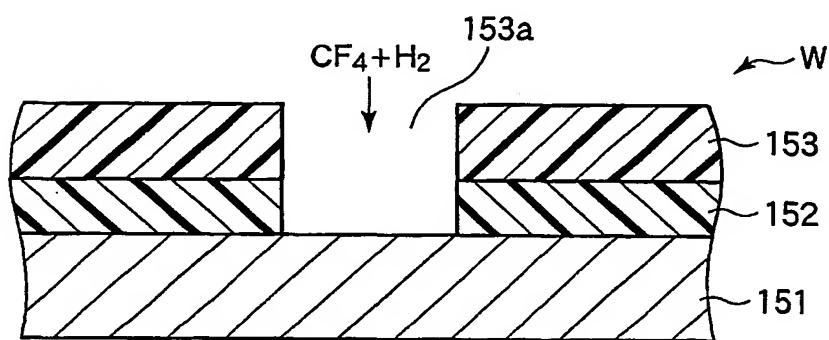


FIG.6B

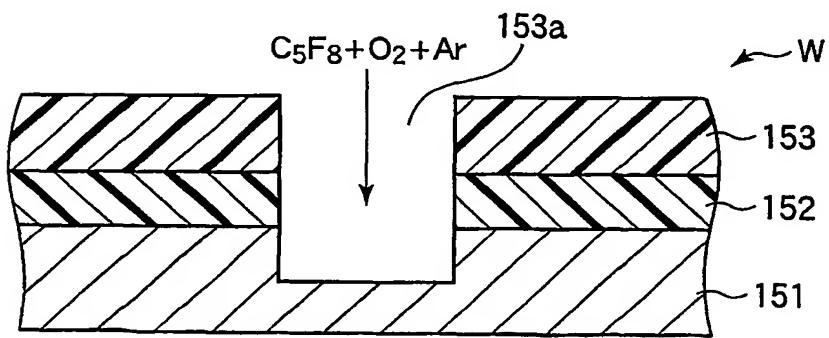


FIG.6C

6/13

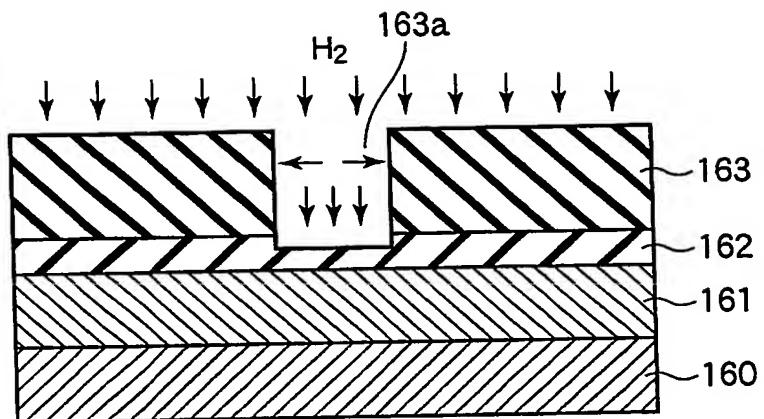


FIG.7A

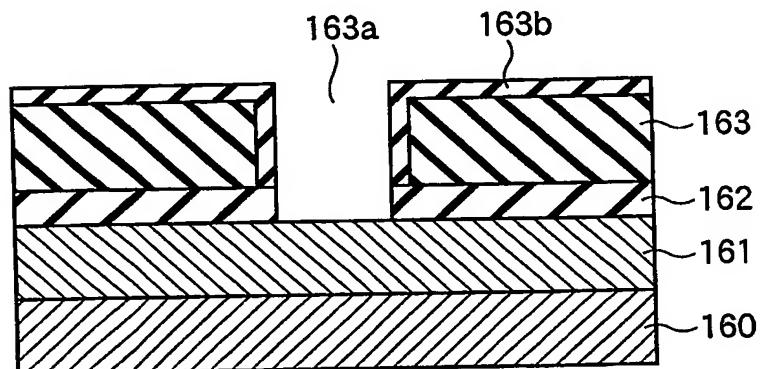


FIG.7B

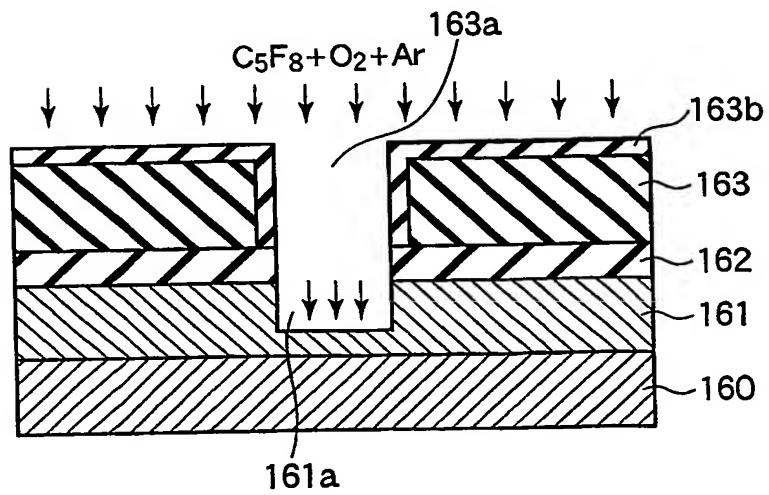


FIG.7C

7/13

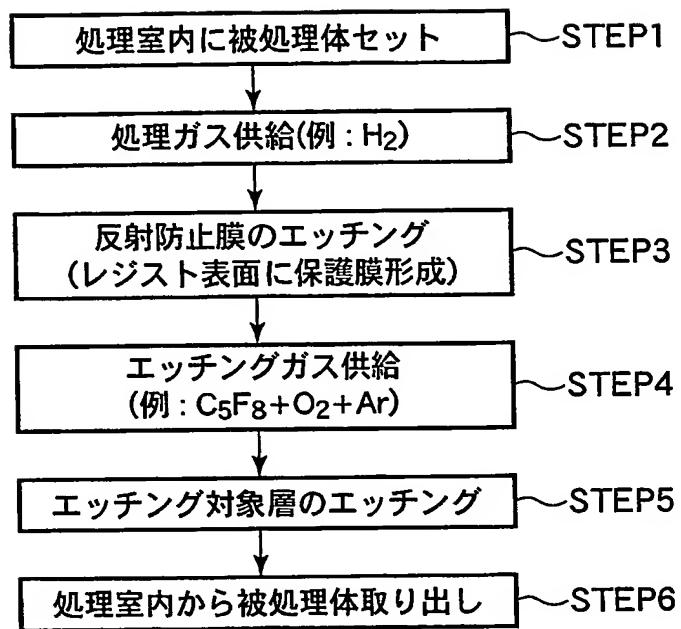


FIG.8

8/13

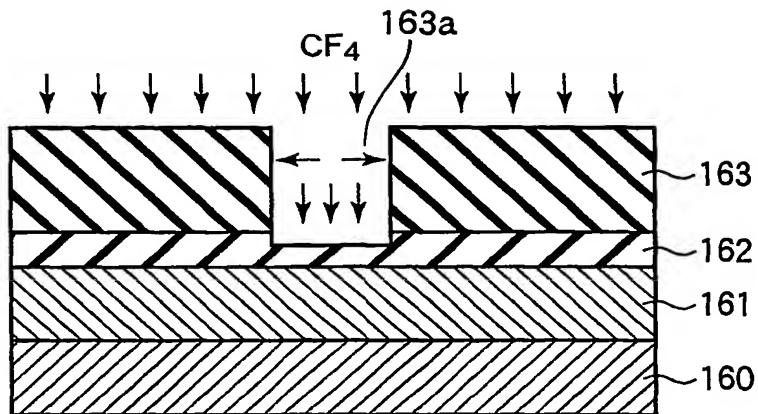


FIG.9A

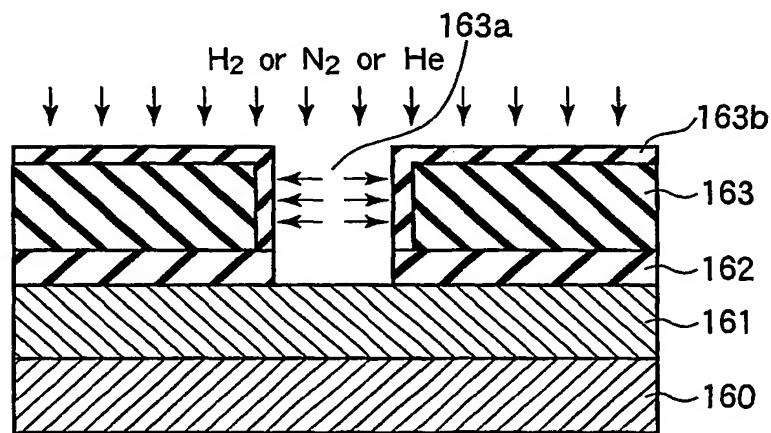


FIG.9B

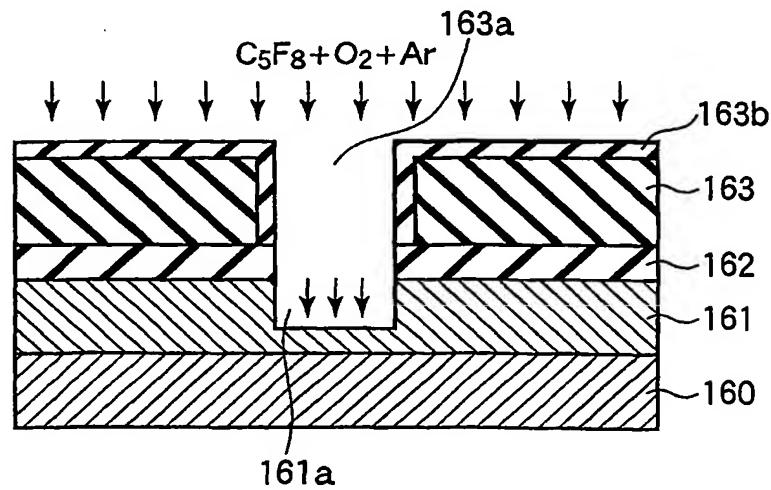


FIG.9C

9/13

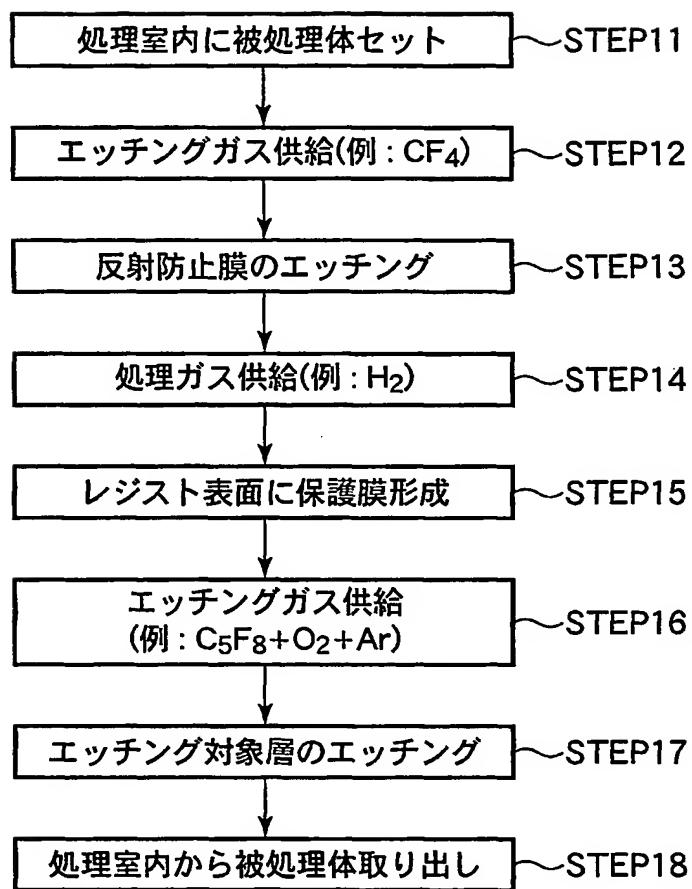


FIG.10

10/13

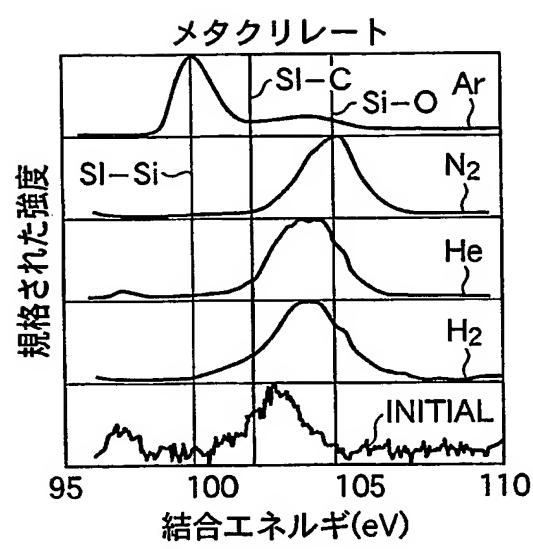
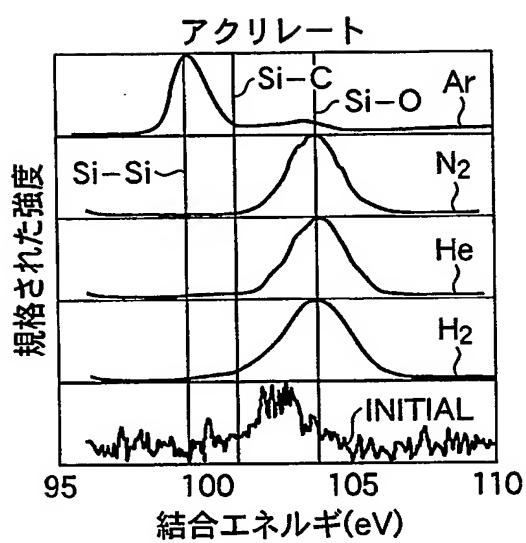


FIG.11A

FIG.11B

11/13

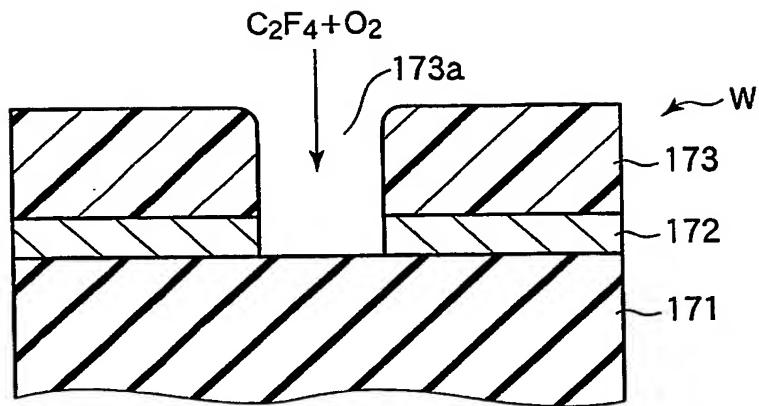


FIG.12

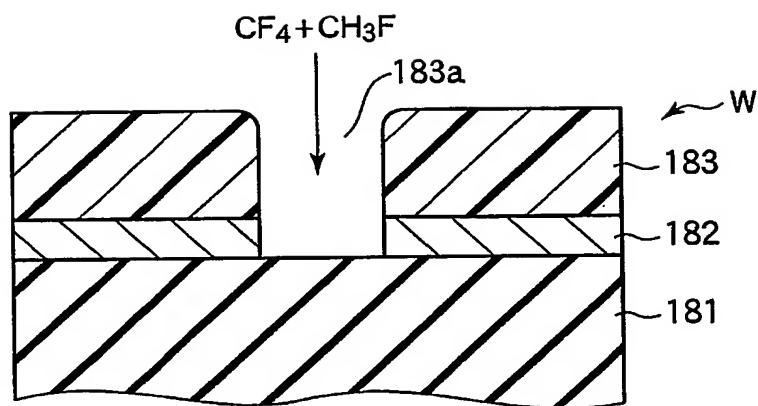


FIG.13A

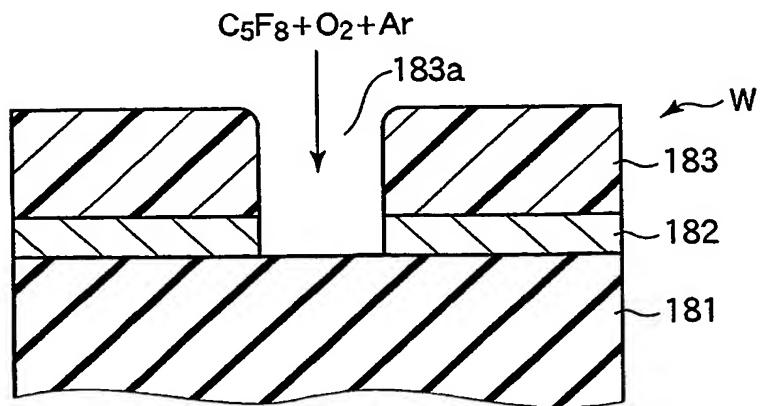


FIG.13B

12/13

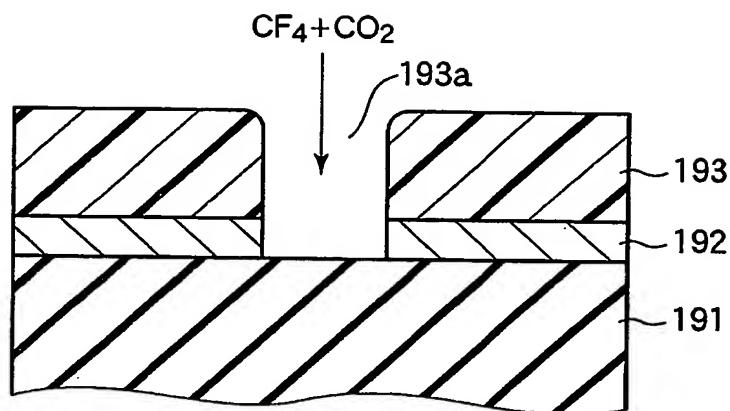


FIG.14A

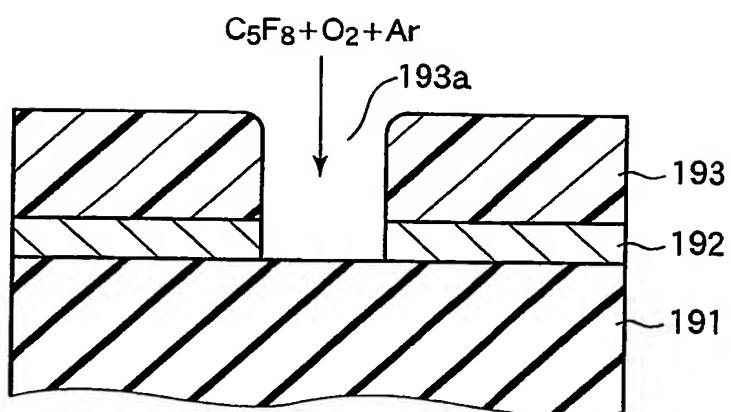


FIG.14B

13/13

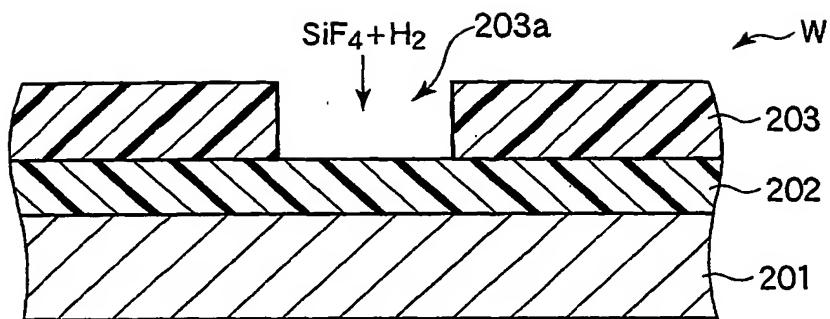


FIG.15

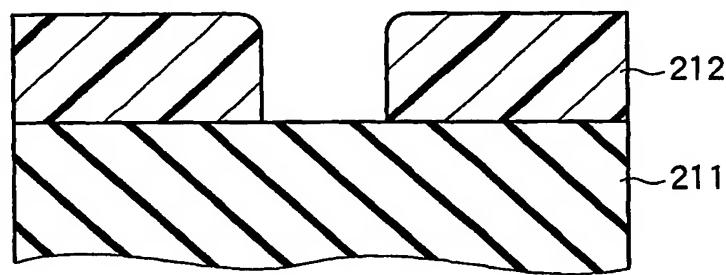


FIG.16A

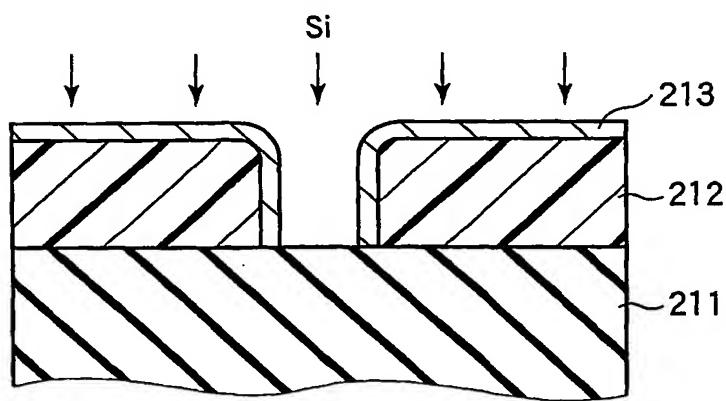


FIG.16B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/3065

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/3065Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04-151668 A (Mitsubishi Electric Corp.), 25 May, 1992 (25.05.92), Page 2, upper right column, line 3 to page 3, lower left column, line 5 (Family: none)	5-39
X	JP 2001-244245 A (Hitachi, Ltd.), 07 September, 2001 (07.09.01), Par. Nos. [0005] to [0030] (Family: none)	1-4
X	JP 09-306893 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Par. Nos. [0017] to [0030] (Family: none)	40-44

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 04 September, 2003 (04.09.03)	Date of mailing of the international search report 16 September, 2003 (16.09.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07960

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06-232098 A (Sony Corp.), 19 August, 1994 (19.08.94), Par. Nos. [0013] to [0061] (Family: none)	45-54
X	JP 10-268526 A (Toshiba Corp.), 09 October, 1998 (09.10.98), Par. Nos. [0031] to [0176] (Family: none)	55-58
X A	JP 08-55791 A (Sony Corp.), 27 February, 1996 (27.02.96), Par. Nos. [0054] to [0055] (Family: none)	112-124 125-129
X	WO 99/30357 A (APPLIED MATERIALS INC.), 17 June, 1999 (17.06.99), Full text & JP 2001-526461 A	130-140
X Y	JP 2000-269198 A (Toshiba Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Par. Nos. [0024] to [0045] (Family: none)	59, 60 166-168
X Y A	JP 07-106310 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Par. Nos. [0011] to [0028]	79-94; 148-154 166-168 95-102
X	JP 10-261628 A (Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), Par. Nos. [0017] to [0035] & KR 258365 A	103-105
X	US 2002/58390 A1 (Shin'ichi IMIAI), 16 May, 2002 (16.05.02), Par. Nos. [0010] to [0088] & JP 2002-100736 A	106-111
X	JP 2002-43590 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Par. Nos. [0016] to [0033] (Family: none)	141-147, 169, 170
X	US 5677242 A (NEC Corp.), 14 October, 1997 (14.10.97), Column 4, line 56 to column 9, line 11 & JP 08-195384 A	158-164

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07960

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- A. Inventions in claims 1-39, 61-65 relate to "applying plasma to an element to be processed to improve an etching resistance".
- B. Inventions in claims 40-58, 66-78, 112-140 relate to "multi-stage etching".
- C. Inventions in claims 59, 60 relate to a technology of "supplying to a susceptor a high frequency having a frequency of at least 100 MHz and a high frequency having a frequency of up to 3 MHz".
- D. Inventions in claims 79-102, 148-157, 166-168 relate to " a plasma processing method in a processing container provided with a constituent member having the exposed portion of a substance containing Si".
(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07960

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

E. Inventions in claims 103-111 relate to "an etching method using C₂F₄".

F. Inventions in claims 141-147, 169, 170 relate to "an etching method using Si-containing gas".

G. Inventions in claims 158-165 relate to "etching by forming an Si-containing layer on a mask layer surface".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl. 7 H 01 L 21/3065

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl. 7 H 01 L 21/3065

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 04-151668 A (三菱電機株式会社) 1992. 05. 25, 第2頁右上欄第3行～第3頁左下欄第5行 (ファミリーなし)	5-39
X	J P 2001-244245 A (株式会社日立製作所) 2001. 09. 07, 第5～30段落 (ファミリーなし)	1-4
X	J P 09-306893 A (東京応化株式会社) 1997. 11. 28, 第17～30段落 (ファミリーなし)	40-44

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 淳一

4R 9055

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C(続き)	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 0 6 - 2 3 2 0 9 8 A (ソニー株式会社) 1994. 08. 19, 第13~61段落 (ファミリーなし)	45-54
X	J P 1 0 - 2 6 8 5 2 6 A (株式会社東芝) 1998. 10. 09, 第31~176段落 (ファミリーなし)	55-58
X	J P 0 8 - 5 5 7 9 1 A (ソニー株式会社) 1996. 02. 27, 第54~55段落 (ファミリーなし)	112-124
A		125-129
X	WO 99/30357 A (APPLIED MATERIALS INC.,) 1999. 06. 17, 全文 & JP 2001-526461 A	130-140
X	J P 2 0 0 0 - 2 6 9 1 9 8 A (株式会社東芝) 2000. 09. 29, 第24~45段落 (ファミリーなし)	59, 60
Y		166-168
X	J P 0 7 - 1 0 6 3 1 0 A (日本ビクター株式会社) 1995. 04. 21, 第11~28段落 (ファミリーなし)	79-94, 148-154
Y		166-168
A		95-102
X	J P 1 0 - 2 6 1 6 2 8 A (現代電子産業株式会社) 1998. 09. 29, 第17~35段落 & KR 258365 A	103-105
X	U S 2 0 0 2 / 5 8 3 9 0 A 1 (Shinichi Imai) 2002. 05. 16, 第10~88段落 & JP 2002-100736 A	106-111
X	J P 2 0 0 2 - 4 3 5 9 0 A (富士電機株式会社) 2002. 02. 08, 第16~33段落 (ファミリーなし)	141-147, 169, 170
X	U S 5 6 7 7 2 4 2 A (NEC crporation) 1997. 10. 14, 第4欄第56行~第9欄第11行 & JP 08-195384 A	158-164

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

- A. 請求の範囲第1-39, 61-65項に記載された発明は「被処理体にプラズマ照射して耐エッチング性を高める」に関するものである。
- B. 請求の範囲第40-58, 66-78, 112-140項に記載され発明は「多段階エッチング」に関するものである。
- C. 請求の範囲第59, 60項に記載された発明は「サセプタに100MHz以上の周波数の高周波と3MHz以下の周波数の高周波とを供給」する技術に関するものである。
- D. 請求の範囲第79-102, 148-157, 166-168項に記載された発明は「S_iを含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内のプラズマ処理法」に関するものである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。

第II欄の続き

E. 請求の範囲第103-111項に記載された発明は「C₂F₄を用いたエッチング方法」に関するものである。

F. 請求の範囲第141-147, 169, 170項に記載された発明は「Si含有ガスを用いたエッチング方法」に関するものである。

G. 請求の範囲第158-165項に記載された発明は「マスク層表面にSi含有層を形成しエッチングする」

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.